

УДК 541.64:532.77

© 1990 г. О. Т. Грищенко, А. Е. Нестеров, Т. С. Храмова

**ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕР — ПОВЕРХНОСТЬ
И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ВЕЛИЧИНУ АДСОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ
ПОЛИМЕРОВ И ИХ СМЕСЕЙ**

Изучена адсорбция ПММА и ПВА из растворителей различного термодинамического качества на поверхности аэросила. Получены значения сегментальной энергии адсорбции χ_s полимеров на аэросиле. Установлена связь величины адсорбции с χ и χ_s и параметра χ_s с селективностью адсорбции полимеров из растворов их смесей, которая в свою очередь определяет вид и форму фазовых диаграмм бинарных наполненных полимерных смесей, отлитых из общего растворителя.

Несмотря на многочисленные работы в области адсорбции полимеров вопрос о влиянии термодинамического качества растворителя на величину адсорбции, особенно в случае применения смешанных растворителей, до сих пор окончательно не выяснен [1]. Это связано с тем, что при адсорбции растворитель играет двоякую роль, поскольку при изменении термодинамического качества последнего изменяется не только взаимодействие полимер — растворитель, обычно характеризуемое параметром термодинамического взаимодействия Флори — Хаггинса χ [2], но и взаимодействие полимер — поверхность, характеризуемое параметром χ_s , теоретическая трактовка которого была дана в работе [3]. Согласно работе [4], изменение χ_s происходит из-за изменения сродства растворителя к поверхности, а следовательно, его способности конкурировать с полимером за свободные адсорбционные центры. Между тем оценка раздельного влияния параметров χ и χ_s на величину адсорбции затруднена из-за того, что изменять независимо параметры χ и χ_s экспериментально практически невозможно [5, 6]. Поэтому для установления взаимосвязи между величиной адсорбции и сродством полимера к растворителю и растворителя к поверхности при описании процессов адсорбции необходимо экспериментально определять не только параметр χ , но и χ_s .

Особый интерес представляет изучение адсорбции из смесей полимеров и установление корреляции между величинами χ_s и селективностью адсорбции компонентов, поскольку селективная адсорбция оказывает существенное влияние на фазовое поведение наполненных бинарных полимерных смесей, полученных из общего растворителя [7].

В настоящей работе определены значения сегментальной энергии адсорбции χ_s ПВА и ПММА из растворителей различного термодинамического качества, а также изучена селективная адсорбция ПВА и ПММА из растворов их смесей в общем растворителе и ее влияние на фазовое поведение наполненной системы ПВА — ПММА. Цель работы — установление связи величины адсорбции полимера с параметрами χ и χ_s и параметра χ_s с селективностью адсорбции полимеров из растворов их смесей.

Для оценки величины сегментальной энергии адсорбции χ_s использовали метод, предложенный в работе [8]. Исследовали ПВА с $M_n = 1,4 \cdot 10^5$ и ПММА с $M_n = 1,1 \cdot 10^5$. В качестве растворителей использовали хлороформ и четыреххлористый углерод, которые очищали с использованием стандартной методики. В качестве низкомолекулярных вытеснителей были взяты ацетон и 1,4-диоксан. Адсорбцию полимеров из смесей растворитель — вытеснитель проводили на прокаленном в течение 6 ч при 773 К аэросиле марки А-175 с удельной поверхностью $175 \pm 20 \text{ м}^2/\text{г}$. Эксперименты по вытеснению проводили аналогично тому, как в работе [9]. Изменено было

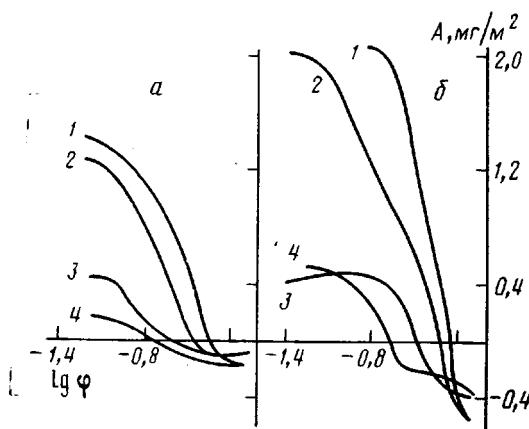


Рис. 1

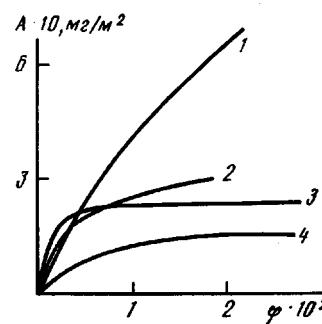


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы вытеснения при адсорбции ПММА (а) и ПВА (б) из смесей в парах CCl_4 – диоксан (1); CCl_4 – ацетон (2); CHCl_3 – ацетон (3); CHCl_3 – диоксан (4). Здесь и на рис. 2 и 3 температура 298 К, содержание аэросила 2 г/100 мл

Рис. 2. Изотермы адсорбции вытеснителей диоксана из CHCl_3 (1), ацетона из CCl_4 (2), диоксана из CCl_4 (3), ацетона из CHCl_3 (4)

только соотношение времени адсорбции и вытеснения, так как в ходе экспериментов была выявлена зависимость вида изотерм вытеснения от этого соотношения. Продолжительность адсорбции 3 ч, а вытеснения 48 ч, так как в этом случае указанная зависимость уже не наблюдалась. Для изучения адсорбции из смесей использовали метод ЯМР, с помощью которого оценивали изменение соотношения ПВА – ПММА в результате адсорбции.

На рис. 1 представлены изотермы вытеснения, т. е. зависимости величины адсорбции A от логарифма объемной доли вытеснителя. Видно, что при низких концентрациях вытеснителя адсорбция положительна. При увеличении доли вытеснителя в смеси наблюдается уменьшение адсорбции полимера, которая достигает нулевого значения при некоторой критической концентрации вытеснителя $\Phi_{\text{кр}}$, а при $\Phi > \Phi_{\text{кр}}$ становится отрицательной (т. е. идет преимущественная адсорбция вытеснителя на поверхности наполнителя).

Величина $\Phi_{\text{кр}}$ была использована для расчета сегментальной энергии адсорбции χ_s с использованием уравнения, предложенного в работе [8]

$$\chi_s^{\text{пр}} = \ln \Phi_{\text{кр}} + \ln s + \chi_{\text{акр}} - \lambda_1 \chi^{\text{пр}} + \{(1 - \Phi_{\text{кр}})(1 - \lambda_1) - \lambda_1\} \Delta \chi^{\text{пр}},$$

где s – начальный наклон (безразмерная величина) изотермы адсорбции вытеснителя из растворителя на аэросиле, равен $\Gamma^{-1}(V_b/V_p)S$; Γ – поверхностная плотность изолированных силенольных групп на аэросиле [10], равная $2,33 \cdot 10^6$ моль/м²; S – начальный наклон изотермы адсорбции вытеснителя; V_b – мольные объемы вытеснителя и растворителя; $\chi_{\text{акр}}$ – критический параметр энергии адсорбции; $\chi^{\text{пр}}$ – параметр термодинамического взаимодействия Флори – Хаггинса; $\Delta \chi^{\text{пр}}$ – комбинированный параметр взаимодействия, равный $\chi^{\text{из}} + \chi^{\text{пр}} - \chi^{\text{пр}}$; $\chi^{\text{из}}$ – параметры взаимодействия полимер – вытеснитель – растворитель; $\lambda_1 = 0,25$ для гексагональной решетки.

Для расчета значений $\ln s$ (таблица) использовали наклоны начальных участков изотерм адсорбции вытеснителей из растворителей на аэросиле (рис. 2). Для $\chi_{\text{акр}}$ взято значение 0,288, рассчитанное по формуле $\chi_{\text{акр}} = -\ln(1 - \lambda_1)$ для гексагональной решетки [4]. В рамках классических теорий адсорбции [4] критическая энергия – это минимальная энергия, необходимая для компенсации неблагоприят-

Значения сегментальной энергии адсорбции полимеров χ_s и основные экспериментальные параметры для ее расчета

Растворитель	$S \cdot 10^3$ моль/м ² *	$\ln s$	$\Phi_{\text{кр}}$		χ_s	
			ПММА *	ПВА *	ПММА	ПВА
CCl_4	1,83/1,06	6,4/6,0	0,35/0,47	0,50/0,56	2,9	4,0
CHCl_3	0,29/0,65	4,7/5,7	0,24/0,17	0,33/0,21	0,6	1,3

* Первая цифра – для ацетона, вторая – для диоксана.

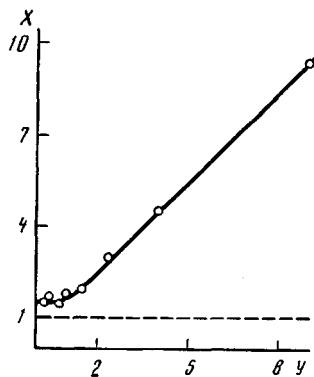


Рис. 3

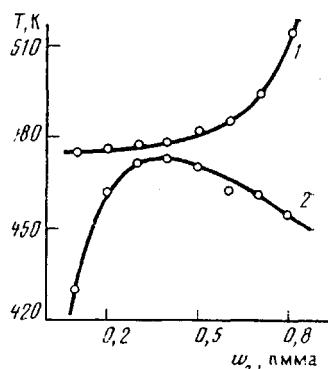


Рис. 4

Рис. 3. Изменение соотношения компонентов в растворе в результате адсорбции ПВА из его смеси с ПММА. Растворитель — хлороформ. Штриховая линия соответствует случаю, когда избирательная адсорбция не наблюдается. X — отношение [ПВА] : [ПММА] в исходном и конечном состояниях; Y — в исходном состоянии

Рис. 4. Кривые точек помутнения для пленок смесей ПММА — ПВА, не наполненных (1) и наполненных аэросилом А-175 (2)

ного вклада от потери макромолекулой части конформационной энтропии при адсорбции на границе твердое тело — жидкость.

Поскольку параметр $\Delta\chi^{sp}$ не может быть получен непосредственно из эксперимента, его значения рассчитали решением системы четырех уравнений с четырьмя неизвестными для двух растворителей и двух вытеснителей [9].

Параметры термодинамического взаимодействия Флори — Хаггинаса для системы ПММА — хлороформ $\chi^{sp}=0,402$ и ПВА — хлороформ $\chi^{sp}=0,377$ были взяты из работы [2], а для систем ПММА — CCl_4 $\chi^{sp}=0,497$ и ПВА — CCl_4 $\chi^{sp}=0,538$ определены методом светорассеяния [11].

Результаты определения χ_s приведены в таблице, из которой видно, что величины χ_s в плохом растворителе (CCl_4) для обоих полимеров превышают χ_s в хорошем растворителе (хлороформе) в ~4 раза. В данном случае наблюдается корреляция между значениями χ и χ_s : в плохом растворителе и величина адсорбции соответственно больше, чем в хорошем. Отметим также, что, судя по величинам $\ln s$ (таблица), и средство самого CCl_4 к поверхности аэросила меньше, чем $CHCl_3$ (вытеснители из CCl_4 сорбируются лучше, чем из $CHCl_3$). Отсюда следует, что оба фактора — термодинамическое качество растворителя и его средство к поверхности — действуют в одном направлении, приводя к увеличению адсорбции полимеров в случае CCl_4 .

Сопоставление результатов оценки параметров χ_s для ПВА и ПММА (таблица) приводит к важному следствию, сущность которого заключается в том, что из растворов смесей ПВА — ПММА в любом из использованных нами растворителей (как из хлороформа, так и из CCl_4) на поверхности аэросила должна наблюдаться преимущественная адсорбция ПВА, поскольку для ПВА χ_s больше, чем для ПММА. Прямые экспериментальные данные по оценке соотношения ПВА — ПММА в адсорбционном слое на аэросиле свидетельствуют о том, что в данном случае действительно на поверхности аэросила адсорбируется ПВА (рис. 3).

Различие в параметрах взаимодействия ПВА и ПММА с поверхностью аэросила важно и для понимания влияния последнего на фазовое поведение наполненных им смесей ПВА — ПММА. Как видно из рис. 4, введение в смесь ПВА — ПММА аэросила приводит к резкому смещению кривой точек помутнения (система с НКТС) в область более низких температур, причем температура фазового разделения более резко понижается в областях с преимущественным содержанием как ПВА, так и ПММА. Если теперь рассматривать наполненную смесь ПВА — ПММА как тройную (по типу смеси трех полимеров), то существенное изменение температур фазового разделения в данном случае может быть объяснено, согласно дан-

ным работ [12–15], различием парных взаимодействий (т. е. взаимодействий ПВА – аэросил и ПММА – аэросил).

Таким образом, при изучении величины адсорбции из растворов полимеров и их смесей в различных растворителях необходимо учитывать не только величины параметров термодинамического взаимодействия полимер – растворитель, но и значения сегментальной энергии адсорбции χ_s , которая отражает баланс парных взаимодействий в системах полимер – растворитель – наполнитель и полимер – полимер – растворитель – наполнитель и его изменение под влиянием различных факторов, в том числе и термодинамического качества растворителя. Асимметричность парных взаимодействий полимер – наполнитель в бинарных наполненных полимерных смесях приводит также к изменению положения и формы фазовых диаграмм в таких системах, полученных из общего растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев, 1972. С. 195.
2. Нестеров А. Е. Справочник по физической химии полимеров. Т. 1: Свойства растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. С. 203.
3. Silberberg A. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 3. P. 1105.
4. Флор Г., Ликлема Я. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел/Под ред. Парфита Г., Рочестера К. М., 1986. С. 182.
5. Howard G., McCone P. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 5. P. 2974.
6. Clark A. T., Robb J. D., Smith R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1976. V. 72. P. 1489.
7. Нестеров А. Е., Горичко В. В., Липатов Ю. С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 3. С. 656.
8. Cohen Stuart M. A., Fleer G. J., Sheutjens J. M. H. M. // J. Colloid and Interface Sci. 1984. V. 97. № 2. P. 515.
9. Гриценко О. Т., Нестеров А. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 8. С. 611.
10. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М., 1972. С. 459.
11. Scholte Th. G. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. № 8. P. 1063.
12. Su A. C., Fried J. R. // Polymer Engng and Sci. 1987. V. 27. № 3. P. 1657.
13. Christiansen W. H., Paul D. R., Barlow J. W. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 34. № 1. P. 537.
14. Shah V. S., Keitz J. D., Paul D. R., Barlow J. W. // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 32. № 7. P. 3863.
15. Barlow J. W., Paul D. R. // Polymer Engng and Sci. 1987. V. 27. № 4. P. 1482.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
23.08.89

O. T. Gritsenko, A. Ye. Nesterov, T. S. Khramova

ENERGY OF THE POLYMER – SURFACE INTERACTION AND ITS EFFECT ON ADSORPTION FROM SOLUTIONS OF POLYMERS AND THEIR MIXTURES

Summary

Adsorption of PMMA and PVA on the aerosil surface from solvents of different thermodynamic quality has been studied. The values of the segmental energy of adsorption χ_s of polymers on aerosil are determined. The relation of the adsorption value with χ and χ_s parameters and χ_s parameters with selectivity of polymers adsorption from solutions of their mixtures affecting the type and shape of phase diagrams of binary filled polymer mixtures casted from the common solvent is found.