

УДК 541.64:532.77:536.7

© 1990 г. Ю. С. Липатов, В. Н. Чорная, Т. Т. Тодосийчук,
Т. С. Храмова

**АДСОРБЦИЯ ИЗ СМЕСИ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ СОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ
В РЕЖИМЕ РАЗБАВЛЕННОГО И ПОЛУРАЗБАВЛЕННОГО
РАСТВОРА**

Проведено систематическое исследование адсорбции из растворов смесей совместимых полимеров – ПК и поли- ϵ -капролактона в общем растворителе (хлороформе) в области кроссовера. Представлены изотермы адсорбции из индивидуальных растворов и их смесей в концентрационном интервале до и после критической концентрации перекрывания полимерных клубков. Для объяснения полученных изотерм как для бинарных систем (полимер – растворитель), так и для тройных (полимер – полимер – растворитель) рассчитаны значения критической концентрации, невозможные размеры макромолекул, а также экспериментально определены размеры агрегатов полимеров в зависимости от режима раствора. Проведено сравнение результатов настоящего исследования с полученными ранее для несовместимой системы ПС – ПДМС. Показано, что решающее влияние на адсорбцию полимеров в случае совместимых и несовместимых полимерных систем оказывает присутствие в смеси второго компонента, изменяющего термодинамическое качество полимерного растворителя.

Адсорбция из растворов смесей полимеров представляет особый интерес для теории полимерных композитов в связи с тем, что композиты на основе бинарных смесей полимеров и гибридных связующих обладают специфическим комплексом свойств. Эта специфичность определяется, с одной стороны, тем, что адсорбционные и поверхностные слои на границе раздела с твердым телом образованы одновременно двумя разнородными макромолекулами. С другой стороны, так как большинство полимерных пар являются термодинамически несовместимыми [1], в пределах поверхностного слоя возникают межфазные переходные слои между адсорбированными полимерами. Вместе с тем селективность адсорбции компонентов приводит к изменению их соотношения в адсорбционном слое по сравнению с равновесным раствором, что вызывает неоднородность распределения их по толщине адсорбционного слоя, т. е. возникает определенный концентрационный профиль по составу.

На основе полученных ранее [2–5] результатов были сформулированы общие закономерности адсорбции из смесей термодинамически несовместимых полимеров в рамках концепции агрегативной адсорбции. В работе [6] установлена взаимосвязь между агрегацией и адсорбией из индивидуальных растворов термодинамически несовместимых полимеров и их смесей в переходной области от разбавленного к полуразбавленному раствору.

Для более полного и всестороннего понимания процессов адсорбции из растворов смесей полимеров интересно сравнить полученные результаты с адсорбией из растворов термодинамически совместимых полимеров. В связи с этим цель настоящей работы – изучение адсорбции из растворов смесей термодинамически совместимых полимеров с учетом выяснения влияния режима раствора. Нами впервые изучена адсорбция из растворов смесей термодинамически совместимых полимеров в широком концентрационном интервале: $C < C^*$, $C = C^*$ (C^* – критическая концентрация, при которой начинается перекрывание молекулярных клубков).

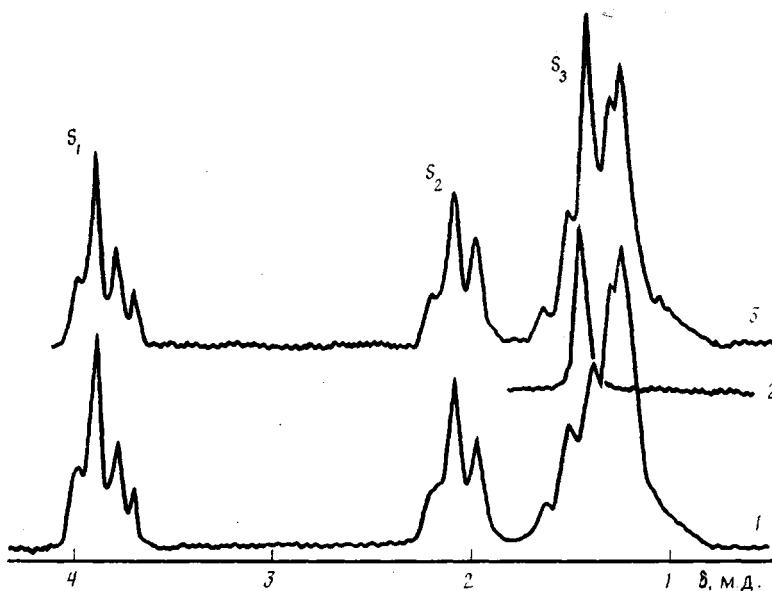


Рис. 1. Спектры ЯМР раствора ПКЛ (1), ПК (2) и их смеси (3) в хлороформе

В качестве растворителя использовали хлороформ, который перед проведением исследований очищали и перегоняли по стандартной методике [7]. Объектами исследования служили ПК с $M_n=3,3 \cdot 10^4$ и поли- ϵ -капролактон (ПКЛ) с $M_n=2 \cdot 10^3$. Из литературных данных следует, что эта пара полимеров является термодинамически совместимой: их смеси имеют одну температуру стеклования, а в выбранном растворителе (хлороформе) образуют однофазную систему [8].

Адсорбционные исследования проводили на аэросиле (удельная поверхность $300 \text{ м}^2/\text{г}$). Перед проведением адсорбционных опытов аэросил прокаливали при 1173 К в муфельной печи в течение 6 ч для удаления физически связанной воды.

Характеристическую вязкость в растворах смесей полимеров определяли с использованием вискозиметра Уббелоде [9]. Критическую концентрацию исследуемых полимеров (ПК и ПКЛ) в индивидуальных растворах и растворах их смесей рассчитывали по уравнению [10] $C^* = 1/[\eta]$, где $[\eta]$ – характеристическая вязкость.

Агрегацию в растворах ПК изучали методом спектра мутности [11] по спектральной зависимости оптической плотности рассеянного света $D=D(\lambda)$, которую снимали на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в видимой области спектра. Метод спектра мутности дает возможность оценить размер агрегатов в растворе $>200 \text{ \AA}$. В растворах ПКЛ, а также в растворах смесей полимеров агрегаты указанных размеров и выше обнаружены не были.

Общая концентрация полимеров в смеси была постоянной и равнялась $10 \text{ г}/100 \text{ см}^3$. Величину адсорбции рассчитывали по разности исходной и конечной концентраций полимера, определенных методом ЯМР высокого разрешения. Спектры ЯМР снимали на спектрометре BS-467 с рабочей частотой 60 МГц . Внутренним стандартом для определения хим. сдвигов служил гексаметилдисилоксан. Этим же методом определяли долю заторможенных сегментов цепи по формуле $P=(I_0-I)/I_0$, где I_0 , I – интегральные интенсивности для растворов ПК, ПКЛ и их смесей в CHCl_3 .

В спектре ПКЛ наблюдаются следующие сигналы: в области $3,6\text{--}4,1 \text{ м. д.}$ (S_1) – сигнал $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ протонов (2 протона), в области $1,85\text{--}2,3 \text{ м. д.}$ (S_2) – сигнал $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}$

протонов (2 протона) и сигнал метиленовых протонов (S_3) – $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}$

в области $0,80\text{--}1,8 \text{ м. д.}$ (6 протонов). В спектре ПК имеется сигнал метильных протонов при $1,44 \text{ м. д.}$ (6 протонов), сигнал ароматических протонов не наблюдается из-за наложения сигнала CHCl_3 . Спектр смеси представляет наложение спектров растворов индивидуальных полимеров.

Определение равновесной концентрации полимеров проводили следующим образом: концентрация ПКЛ по соотношению площадей S_1 и S_2 (так как площади сигналов в спектрах пропорциональны количеству протонов), концентрацию ПК рассчитывали по формуле

$$C_{\text{p},\text{ПК}} = \frac{S_{3\text{ p}}}{S_{3\text{ н}}} C_0 - C_{\text{p},\text{ПКЛ}},$$

где C_0 – общая концентрация смеси; $C_{\text{p},\text{ПКЛ}}$ – равновесная концентрация ПКЛ, определенная ранее; $S_{3\text{ p}}$ и $S_{3\text{ н}}$ – площади сигналов (рис. 1).

Таблица 1

Значение величины C^* и невозмущенных размеров макромолекул
для бинарных полимер – растворитель и тройных систем
полимер 1 – полимер 2 – растворитель

Концентрация полимерного растворителя, г/100 см ³	$[\eta]$, 100 см ³ /г	C^* , г/100 см ³	$(h_0^2)^{1/2}$, Å	Концентрация полимерного растворителя, г/100 см ³	$[\eta]$, 100 см ³ /г	C^* , г/100 см ³	$(h_0^2)^{1/2}$, Å
Система ПК – полимерный растворитель (ПКЛ+CHCl ₃)				Система ПКЛ – полимерный растворитель (ПК+CHCl ₃)			
0	0,45	2,2	250	0	0,090	11,1	60
1,0	0,45	2,2	250	0,5	0,075	13,3	54
2,0	0,35	2,9	230	1,0	0,065	15,4	52
3,0	0,27	3,7	210	1,5	0,050	20,0	47
4,0	0,19	4,5	200	2,0	0,045	22,0	46
6,0	0,20	5,0	190	2,5	0,040	25,0	44

Таблица 2

Размеры агрегатов ПК в CHCl₃ в зависимости от концентрации раствора

Концентрация, г/100 см ³	\bar{r}_w , Å	$N \cdot 10^{-10}$, число в 1 см ³	Концентрация, г/100 см ³	\bar{r}_w , Å	$N \cdot 10^{-10}$, число в 1 см ³
1,0	300	0,9	6,0	600	34,7
2,0	400	3,2	7,0	600	37,0
3,0	500	5,0	8,0	700	53,0
4,0	450	18,8	9,0	700	80,0
5,0	500	25,5	10,0	800	90,0

В табл. 1 приведены значения $[\eta]$ и C^* для изученных бинарных систем ПК – CHCl₃, ПКЛ – CHCl₃, а также для тройных полимер 1 – полимер 2 – растворитель. Применимость уравнения Корне при расчете невозмущенных размеров макромолекул для ПКЛ обусловлено высокой кинетической гибкостью его молекул (молекула ПКЛ содержит ~10 сегментов Куна) [12]. Для исследуемых систем по концентрации перекрывания клубков рассчитаны размеры макромолекул по следующему уравнению (для области кроссовера от разбавленных растворов к полуразбавленным) [13]:

$$(h_0^2)^{1/2} = 2,204 \cdot 10^{-8} (M/C^*)^{1/2},$$

где $(h_0^2)^{1/2}$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепи.

Изучение структурообразования в системе ПК – CHCl₃ и определение количества агрегатов N в единице объема показало, что с ростом концентрации раствора C размер агрегатов \bar{r}_w и их количество закономерно увеличиваются.

Как видно из табл. 2, размер агрегатов ПК в CHCl₃ ненамного превышает размер макромолекулы ПК в данном растворителе в отличие от системы ПК – дихлорэтан [14].

Особенностью исследуемой системы является то, что используемый растворитель (хлороформ) может образовывать водородные связи с карбонильными группами ПК [15]. Можно предположить, что образование таких связей препятствует образованию агрегатов ПК.

Ввиду того, что макромолекула ПКЛ значительно уступает по размеру макромолекуле ПК (табл. 1) и также содержит в своем составе карбонильные группы, исследовать структурообразование в системе ПКЛ – CHCl₃ методом спектра мутности не представляется возможным.

При объяснении отсутствия агрегатов в растворах смесей полимеров следует учитывать не только особенность данного растворителя, но и специфику совместной системы, в которой существует взаимодействие компонентов друг с другом, что в свою очередь препятствует агрегации. Кроме того, по имеющимся в литературе данным, каждый полимерный компонент смеси значительно влияет на размеры цепей другого полимера. Добавле-

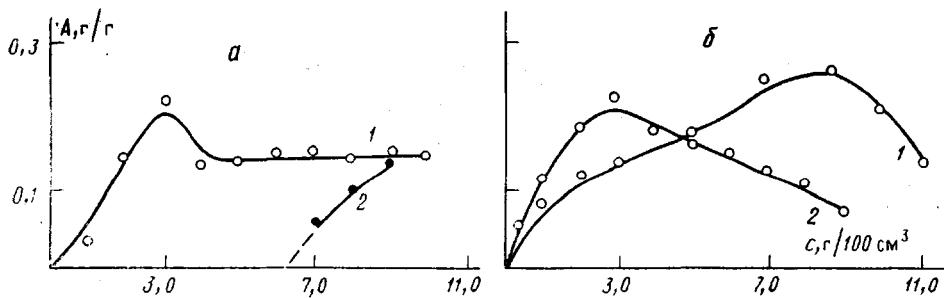


Рис. 2. Изотермы адсорбции ПК (а) и ПКЛ (б) на аэросиле из индивидуального раствора (1) и из смеси с другим полимером в хлороформе (2)

ние одного полимера резко изменяет термодинамическое окружение другого, о чем можно судить по уменьшению второго вириального коэффициента и радиуса инерции [16] (табл. 1).

Изученный концентрационный интервал для системы ПК – CHCl_3 (1,0–10,0 г/100 см³) включает в себя следующие режимы раствора.

1. $C < C^*$ (1,0–2,0 г/100 см³) – область разбавленных растворов, которая характеризуется существованием отдельных макромолекул; это согласуется с полученными данными по структурообразованию в данной области.

2. $C = C^*$ (2,2 г/100 см³) – начало переходной области кроссовера от разбавленных к полуразбавленным растворам, где начинается перекрывание молекулярных клубков, размер агрегатов ПК, определенных методом спектра мутности, в этой области увеличивается.

3. $C > C^*$ (2,2–4,0 г/100 см³) – переходная область от разбавленных к полуразбавленным растворам, в которой вследствие усиления межмолекулярного взаимодействия происходит сжатие молекулярных клубков; размер агрегатов увеличивается в этой области концентраций.

4. $C \gg C^*$ (4,0–10,0 г/100 см³) – область полуразбавленных и далее концентрированных растворов, где происходит усиление степени перекрывания и сжатия макромолекулярных клубков; этот концентрационный интервал характеризуется ростом размеров агрегатов.

Полученные результаты по структурообразованию в растворах ПК и рассчитанные величины C^* для обоих полимеров позволяют объяснить некоторые особенности адсорбции ПК, ПКЛ из индивидуальных растворов и растворов смесей в общем растворителе – хлороформе.

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции ПК и ПКЛ из индивидуального раствора и их смесей. Обращает на себя внимание наличие максимумов на полученных изотермах. Резкий рост адсорбции в области разбавленных растворов ($C < C^*$) объясняется тем, что отсутствие межмолекулярного взаимодействия дает возможность макромолекулам свободно контактировать с активными центрами на поверхности адсорбента. Данная зависимость характерна при адсорбции как ПК, так и ПКЛ (кривые 1).

Переходной области от разбавленных к полуразбавленным растворам свойственно начало перекрывания полимерных клубков при $C = C^*$, для ПК эта концентрация равна $C^* = 2,2$ г/100 см³, а для ПКЛ $C = C^* = 11,1$ г/100 см³ (табл. 1). Именно для этой области концентраций и наблюдаются максимумы на изотермах для обоих полимеров: для ПК (2–4) г/100 см³; для ПКЛ (7–11) г/100 см³. Уменьшение адсорбции в области $C > C^*$ связано, по-видимому, со сжатием макромолекулярных клубков, возрастанием межмолекулярного взаимодействия, что затрудняет адсорбцию. Если изотерма ПК в области полуразбавленных растворов ($C > C^*$) и более концентрированных ($C \gg C^*$) выходит на насыщение, то в случае ПКЛ в исследуемом интервале концентраций область насыщения отсутствует.

Особый интерес представляет изучение адсорбции из смеси полимеров. При этом раствор смеси двух полимеров необходимо рассматривать как раствор одного полимера в «полимерном» растворителе, являющемся в большинстве случаев худшим в термодинамическом отношении, чем чис-

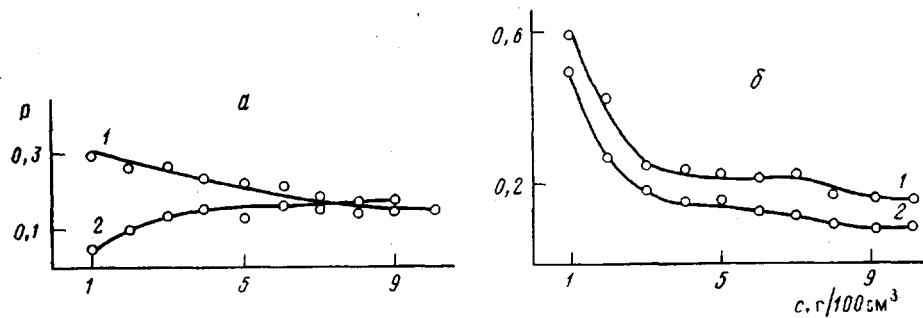


Рис. 3. Концентрационная зависимость доли заторможенных сегментов цепей Р ПК (а) и ПКЛ (б) в индивидуальном растворе (1) и в смеси (2)

тый растворитель. Для исследуемой системы ПК+ПКЛ, действительно, полимерный растворитель (ПК+CHCl₃) (в случае ПКЛ) и (ПКЛ+CHCl₃) (в случае ПК) является термодинамически плохим растворителем. Об этом свидетельствует уменьшение $[\eta]$ ПК (или ПКЛ) в полимерном растворителе по сравнению с чистым хлороформом (табл. 1). Уменьшение $[\eta]$ тем больше, чем выше концентрация второго полимера в полимерном растворителе. Это необходимо учитывать при объяснении полученных результатов адсорбции из смеси полимеров. Следует отметить резкое отличие адсорбции из смеси от таковой из индивидуальных растворов (рис. 2, криевые 2). Как и в изученных ранее системах [2–6], в данном случае (несмотря на термодинамическую совместимость компонентов) наблюдается преимущественная адсорбция одного из полимеров – ПКЛ. Предполагаем, что избирательность адсорбции ПКЛ по сравнению с ПК обусловлена различным химическим строением.

При адсорбции ПК, особенно из растворов смеси, необходимо учитывать стерические затруднения, когда менее громоздкие и более подвижные макромолекулы ПКЛ быстрее достигают поверхности адсорбента, чем макромолекулы ПК. Этим объясняется наличие адсорбции ПКЛ во всем концентрационном интервале (1–9 г/100 см³) из смеси, в то время как адсорбция ПК наблюдается при больших концентрациях (7–9 г/100 см³) (рис. 2), когда ПКЛ в смеси незначительное количество (1–3 г/100 см³) и не все активные центры адсорбента заняты. Изотерма адсорбции ПКЛ из смеси проходит через максимум, который по сравнению с адсорбцией из индивидуального раствора (рис. 2) смещен в область меньших концентраций (2–5 г/100 см³).

Рассматривая особенности термодинамического состояния исследуемой смеси и ее структурные характеристики (табл. 1), следует отметить наличие в системе полимер 1 – полимер 2 – растворитель двух процессов, определяющих адсорбцию из смеси. Один из этих процессов – сжатие молекулярных клубков полимера 1 при увеличении концентрации полимера 2 в полимерном растворителе; это вызывает увеличение C^* в смеси (табл. 1). Одновременно ухудшение термодинамического качества растворителя при повышении концентрации полимера 2 приводит к возрастанию взаимодействия молекул полимера 1 между собой, способствуя увеличению адсорбции его из смеси, что и наблюдается для ПКЛ при его малых концентрациях 1–4 г/100 см³ и максимальных концентрациях полимерного растворителя ПК – CHCl₃, 6–9 г/100 см³. Уменьшение концентрации полимерного растворителя (улучшение его термодинамического качества) (табл. 1) (1–5 г/100 см³) приводит к уменьшению адсорбции ПКЛ из смеси в области концентраций 5–9 г/100 см³ (рис. 2). Такое поведение исследуемой системы объясняется термодинамической совместимостью ее компонентов.

Изучение доли заторможенных сегментов цепи методом ЯМР высокого разрешения позволило получить дополнительную информацию о характере адсорбции в исследуемых системах. Использование этого метода дает возможность определить долю заторможенных сегментов цепи в условиях равновесного состояния системы адсорбент – раствор в зависимости от кон-

центрации полимера в растворе, т. е. на разных точках изотермы. На рис. 3 представлены концентрационные зависимости доли заторможенных сегментов цепи ПК и ПКЛ в индивидуальных растворах и в смеси.

В области разбавленных растворов $C < C^*$ для ПК и $C \ll C^*$ для ПКЛ наблюдаются большие величины доли заторможенных звеньев, что указывает на плоскую конформацию адсорбционного слоя. Повышение концентрации $C_{\text{ПК}} \geq C^*$ и $C_{\text{ПКЛ}} \leq C^*$ приводит к тому, что величина P закономерно уменьшается. Это объясняется тем, что адсорбированный полимер располагается на поверхности в виде петель и хвостов. Аналогичная зависимость доли заторможенных сегментов цепи от концентрации наблюдается и при адсорбции ПКЛ из смеси с ПК (рис. 3).

Особый интерес представляет полученная зависимость доли заторможенных звеньев от концентрации для ПК из смеси с ПКЛ (рис. 3). Несмотря на то, что адсорбция ПК из смеси наблюдается только в интервале концентраций 7–9 г/100 см³ (рис. 2), заторможенность звеньев P для данного полимера имеет место во всем концентрационном интервале 1–9 г/100 см³, при этом величина P незначительна: меньше таковой для ПКЛ и индивидуального ПК. Такой эффект может быть объяснен взаимодействием термодинамически совместимых полимеров, которое может ограничивать сегментальную подвижность обоих полимеров.

Антибатная зависимость доли заторможенных звеньев ПК в смеси, по сравнению с полученной из индивидуального раствора, объясняет результаты исследования. В области концентраций, где происходит адсорбция ПК из смеси (рис. 2), наблюдается максимальное значение доли заторможенных звеньев (рис. 3). Увеличение содержания ПКЛ в смеси приводит к тому, что величина P поликарбоната в смеси уменьшается, что обусловлено преимущественной адсорбцией ПКЛ.

Сравнение результатов настоящей работы с полученными ранее для несовместимой системы ПС – ПДМС [6] позволило установить следующее.

1. В случае адсорбции индивидуальных полимеров (ПС, ПДМС, ПК, ПКЛ) получены изотермы с максимумами в области C^* и уменьшение величины адсорбции при $C > C^*$, несмотря на различный характер структурообразования в изученных системах.

2. Размер агрегатов в растворах ПС при $C < C^*$ увеличивается, для ПК – уменьшается; при $C = C^*$ и $C > C^*$ для ПК размер агрегатов незначительно увеличивается, для ПС наблюдается резкое уменьшение размеров агрегатов при $C = C^*$ с сохранением этого размера при $C > C^*$.

3. Зависимость доли заторможенных сегментов цепей исследуемых полимеров от концентрации их растворов различна, что определяет особенности структуры адсорбционных слоев каждого полимера.

4. Для смесей полимеров как совместимых, так и несовместимых установлен факт предпочтительной адсорбции одного из компонентов смеси ПДМС, ПКЛ, в то время как другой полимерный компонент ПС, ПК адсорбируется только в узком концентрационном интервале.

5. Максимум на изотермах адсорбции из смесей смещается в область меньших концентраций при увеличении концентрации полимерного растворителя.

6. Для смесей полимеров обнаружено значительное увеличение C^* как следствие сжатия макромолекулярных клубков полимера 1 в присутствии полимера 2.

7. Существенным различием изученных совместимой и несовместимой полимерных пар является концентрационная зависимость доли заторможенных сегментов цепей исследуемых полимеров: для совместимой пары полимеров взаимодействие в смеси приводит к ограничению сегментальной подвижности обоих компонентов, несмотря на отсутствие адсорбции одного из них; для несовместимых полимеров такой эффект не наблюдается.

Таким образом, исследования адсорбции, выполненные для совместимых и несовместимых полимерных систем, показали, что решающее влияние на адсорбцию полимеров оказывает присутствие в смеси второго компонента, изменяющего термодинамическое качество полимерного растворителя, независимо от их совместимости.

Список литературы

1. Полимерные смеси. Т. 1/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М., 1981. С. 550.
2. Lipatov Yu. S., Sergeeva L. M., Todosiichuk T. T., Chornaya V. N. // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 86. № 2. P. 437.
3. Lipatov Yu. S., Todosiichuk T. T., Chornaya V. N., Khramova T. S. // J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 110. № 1. P. 1.
4. Липатов Ю. С., Чорная В. Н., Тодосийчук Т. Т., Храмова Т. С. // Укр. хим. журн. 1987 Т. 53. № 12. С. 1313.
5. Липатов Ю. С., Чорная В. Н., Тодосийчук Т. Т., Храмова Т. С. // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. № 1. С. 90.
6. Липатов Ю. С., Чорная В. Н., Тодосийчук Т. Т., Храмова Т. С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 980.
7. Гордон А., Форд Р. // Спутник химика. М., 1976. С. 542.
8. Bernstein R. E., Crus C. A., Paul D. R., Barlow J. W. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 681.
9. Цань-Жень-Юань // Определение молекулярных весов полимеров. М., 1976. С. 234.
10. Wells John D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1984. V. 80. № 5. P. 1233.
11. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. // Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов, 1977. С. 176.
12. Нестеров А. Е. // Справочник по физической химии полимеров. Свойства растворов и смесей полимеров. Т. 1. Киев, 1984. С. 374.
13. Subasini Z., Padma N., Manoranjan D. // J. Macromol. Sci. A. 1983. V. 19. № 3. P. 321.
14. Липатов Ю. С., Храмова Т. С., Сергеева Л. М., Тодосийчук Т. Т. // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 1. С. 174.
15. Цымбал И. Ф. // Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Киев: ИОХ АН УССР, 1987.
16. Lin C.-J., Rosen S. Z. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 8. P. 1497.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
17.01.90

Yu. S. Lipatov, V. N. Chornaya, T. T. Todosiichuk, T. S. Khramova

ADSORPTION FROM THE MIXTURE OF THERMODYNAMICALLY COMPATIBLE POLYMERS IN REGIMES OF THE DILUTE AND SEMIDILUTE SOLUTION

Summary

Adsorption from solutions of mixtures of compatible polymers – polycarbonate and poly- ϵ -caprolactone in the common solvent (chloroform) has been systematically studied in the crossover region. The adsorption isotherms from particular solutions and their mixtures for the concentration range before and after the critical concentration of polymer coils overlapping are presented. The values of the critical concentration, unperturbed dimensions of macromolecules have been calculated and polymer aggregates dimensions have been experimentally determined for different regimes of solutions. The obtained results are compared with those obtained earlier for the incompatible PS – PDMSO system. The predominating effect on the polymer adsorption of the presence in the mixture of the second component changing the thermodynamic quality of the polymer solvent is shown both for compatible and incompatible systems.