

УДК 541.64:536.7:532.73

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ В УСЛОВИЯХ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

© 1998 г. Ю. С. Липатов, Т. Т. Тодосийчук, В. Н. Чорная

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
253160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 12.07.96 г.
Принята в печать 27.08.97 г.

Изучена адсорбция из однофазовых растворов смесей полимеров. Исходный раствор моделирует разделившуюся в результате повышения конденсации трехкомпонентную двухфазную систему. Исследования выполнены для модельной системы полистирол–полибутилметакрилат–четыреххлористый углерод–аэросил, при концентрациях выше уровня концентрации перекрывания макромолекулярных клубков для каждого полимера. Представлена фазовая диаграмма для исследованной трехкомпонентной системы, полученная методом фазовых равновесий. Показано, что адсорбция в основном происходит одинаково как для однофазовых растворов (до разделения фаз), так и для однофазных растворов, моделирующих разделившуюся трехкомпонентную двухфазную систему. В однофазных растворах смесей полимеров, моделирующих верхнюю и нижнюю фазы, адсорбция протекает одновременно из обеих фаз, приводя к более высокой адсорбции полибутилметакрилата.

ВВЕДЕНИЕ

При создании композиционных полимерных материалов на основе гибридных матриц, в качестве которых могут быть использованы смеси линейных полимеров, возникает вопрос о взаимосвязи между условиями фазового расслоения компонентов и особенностями их взаимодействия с наполнителями.

Число работ, посвященных изучению этой проблемы, крайне ограничено. При изучении адсорбции из расплава на примере смеси двух термодинамически несовместимых полимеров было показано [1], что в результате преимущественной адсорбции на поверхности наполнителя полимера с более высоким поверхностным натяжением происходит изменение соотношения компонентов в адсорбционном слое и в объеме расплава смеси. При изучении адсорбции из растворов смесей полимеров больших конденсаций в области двухфазного состояния отмечено [2], что, как и в случае расплавов полимерных смесей, наблюдается преимущественная адсорбция одного из компонентов, которая увеличивается под влиянием другого, несовместимого с первым, а наибольшее изменение происходит тогда, когда растворы расплаиваются на две фазы.

Следовательно, процессы адсорбции полимеров на твердой поверхности, в случае как расплавов, так и растворов больших концентраций зависят от фазового состояния и поверхностного натяжения фаз. В связи с этим представляет

интерес сопоставление адсорбции из раствора смеси двух полимеров в условиях, когда трехкомпонентная система является однофазной или разделяется на две фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила модельная система ПС–ПБМА– CCl_4 . Использовали промышленные образцы ПС ($M_w = 2.2 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.75$) и ПБМА ($M_w = 2.7 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.6$). ММ образцов определяли методом светорассеяния [3].

Адсорбцию изучали на адсорбенте с хорошо развитой высокоэнергетической поверхностью – аэросиле. Перед проведением адсорбционных исследований аэросил прокаливали при 800°C в муфельной печи в течение 6 ч для удаления физически связанной воды [4]. Удельная поверхность адсорбента, с учетом его агрегации в данных полимерных растворах, составляла $0.6 \text{ m}^2/\text{г}$. Степень агрегации адсорбента была рассчитана, исходя из размера частиц аэросила в растворе полимера, определенных оптическим методом на микроскопе МБИ-6.

В отличие от проведенных ранее исследований адсорбции из однофазных растворов смесей полимеров [5] в данной работе изучена адсорбция из каждой фазы двухфазной системы. Перед проведением адсорбционных исследований готовили растворы смесей полимеров разных концентраций для определения состава смеси, при котором

начинается расслоение в системе. Установили, что область двухфазного раствора наблюдается при общей концентрации раствора $0.16 \text{ г}/\text{см}^3$, когда концентрация каждого компонента в смеси равна $0.08 \text{ г}/\text{см}^3$. В связи с этим адсорбцию однофазных (бинарных и трехкомпонентных до разделения фаз) систем изучали в области общей концентрации раствора $0.01\text{--}0.15 \text{ г}/\text{см}^3$ при равных соотношениях компонентов, а двухфазных систем – в концентрационном интервале $0.16\text{--}0.24 \text{ г}/\text{см}^3$. Адсорбционные исследования выполняли при содержании адсорбента в системе $40 \text{ г}/\text{л}$.

Величину адсорбции рассчитывали по разности исходной и конечной концентрации полимера Δc , определенных методом ЯМР высокого разрешения по неперекрывающимся сигналам в спектре. На рис. 1 представлены ЯМР-спектры растворов ПБМА, ПС в CCl_4 . В спектре раствора ПБМА (рис. 1, спектр *a*) сигнал при 0.95 м.д. принадлежит метильным протонам, сигнал в области $1.4\text{--}2.0 \text{ м.д.}$ относится к метиленовым протонам главной цепи и бутильного привеска, при 3.9 м.д. – метиленовым протонам, соседним с карбонильной группой. В спектре ПС (рис. 1, спектр *b*) сигнал в области $1.1\text{--}2.0 \text{ м.д.}$ принадлежит протонам главной цепи, сигнал при $6.27\text{--}6.72 \text{ м.д.}$ – фенильным протонам.

Изменение концентрации в ходе адсорбции определяли по формуле

$$\Delta c = (I_0 - I)c_0/I_0,$$

где I_0 , I – интегральные интенсивности растворов спектров до и после адсорбции; c_0 – концентрация раствора до адсорбции.

Величина Δc в зависимости от исходной концентрации растворов составляла $0.006\text{--}0.093 \text{ г}/\text{см}^3$.

На рис. 1 (спектр *c*) представлен ЯМР-спектр раствора смеси полимеров. Поскольку сигналы алифатических протонов ПС и ПБМА частично перекрываются в области $1.4\text{--}2.0 \text{ м.д.}$, концентрацию компонентов смеси определяли по неперекрывающимся сигналам. Для ПС использовали сигналы фенильных протонов $6.27\text{--}6.72 \text{ м.д.}$, а для ПБМА – сигналы протонов, соседних с карбонильной группой 3.9 м.д. .

Долю заторможенных сегментов цепи определяли из спектров ЯМР [6] по формуле

$$P = (I_0 - I)/I_0,$$

где I_0 – величина интегральной интенсивности для раствора данной концентрации в отсутствие адсорбента; I – в присутствии адсорбента.

Спектры ЯМР высокого разрешения регистрировали на спектрометре BS-467 (60 МГц). Внутренним стандартом служил гексаметилдисилоксан. Относительная погрешность определения величины адсорбции с учетом погрешности интегрирующе-

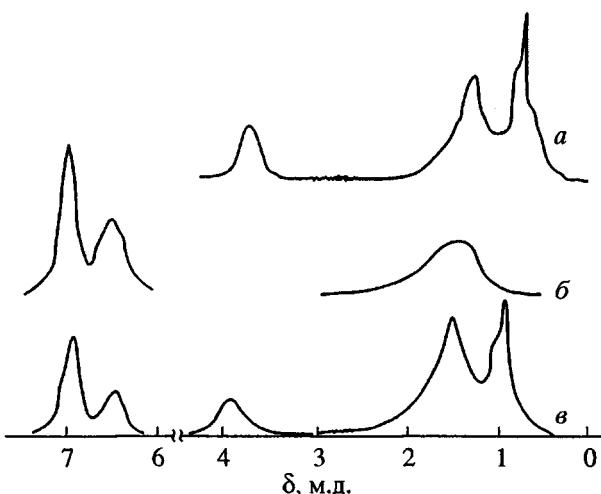


Рис. 1. ЯМР-спектры раствора ПБМА (*a*), ПС (*b*) и их смеси (*c*) в CCl_4 .

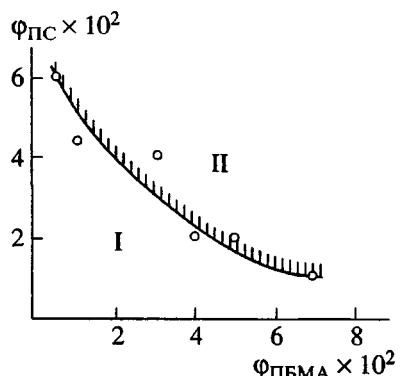


Рис. 2. Фазовая диаграмма для системы ПС–ПБМА– CCl_4 при 22.5°C : I – однодофазная область, II – двухфазная область.

го устройства в ЯМР-спектрометре составляет $\pm 10\%$.

Для изучения термодинамического состояния растворов смесей полимеров использовали метод рассеяния света [7]. Исследования выполняли на приборе ФПС-3 в естественном свете по регистрации углового распределения элеевского рассеяния света [3].

Для получения фазовой диаграммы исследуемой тройной системы применяли метод фазовых равновесий [8]. Полученная бинодаль представлена на рис. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции из бинарных растворов (ПБМА– CCl_4 , ПС– CCl_4). Как видно, полученные изотермы для ПБМА и

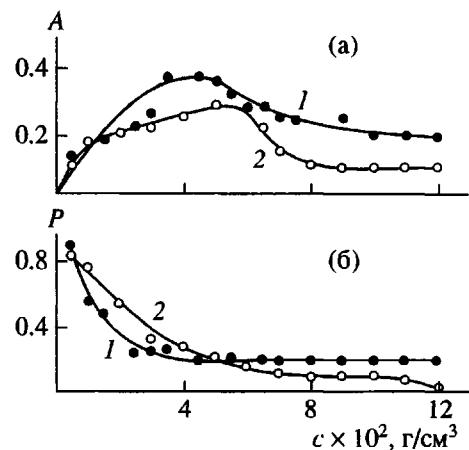


Рис. 3. Зависимость адсорбции (а) и доли заторможенных сегментов (б) от концентрации для бинарных растворов ПБМА (1) и ПС (2) в CCl_4 .

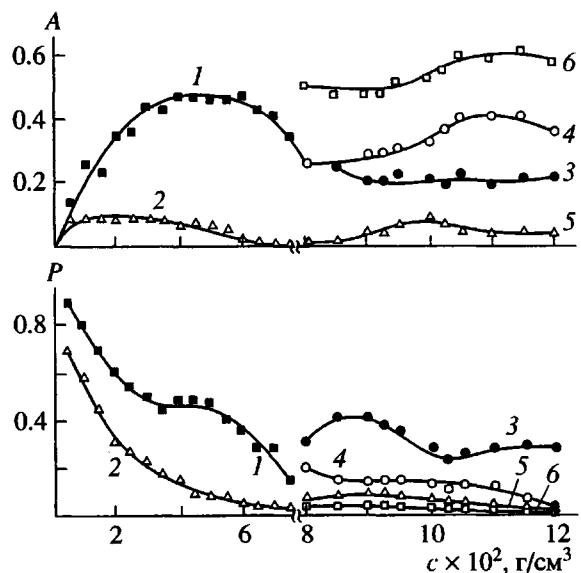


Рис. 4. Зависимость адсорбции (а) и доли заторможенных сегментов (б) в однофазных растворах до и после разделения от исходной концентрации каждого компонента в смеси: 1 – ПБМА в однофазном растворе до разделения, 2 – ПС в однофазном растворе до разделения, 3 – ПБМА в однофазном растворе после разделения (нижняя фаза), 4 – ПБМА в однофазном растворе после разделения (верхняя фаза), 5 – ПС в однофазном растворе после разделения (верхняя фаза); 6 – суммарная адсорбция ПБМА в обеих фазах (а), доля заторможенных сегментов ПС в однофазном растворе после разделения (нижняя фаза) (б).

ПС характеризуются наличием максимума в области концентраций 0.04–0.05 г/см³. Величина адсорбции ПБМА во всем изучаемом концентрационном интервале выше, чем у ПС, что объясня-

ется большим сродством ПБМА к поверхности аэросила.

Исследуемые растворы являются концентрированными, для них характерно наличие сетки зацеплений вследствие перекрывания клубков и образование молекулярных агрегатов значительных размеров [5], что препятствует дальнейшему увеличению адсорбции. С этим, по-видимому, связано уменьшение, а в дальнейшем и постоянство величины адсорбции с ростом концентрации.

Полученная зависимость доли заторможенных сегментов в бинарных растворах свидетельствует о непрерывно изменяющейся структуре адсорбционного слоя (рис. 3б) с увеличением концентрации. В области концентраций $c \leq c^*$ величина P имеет значение 0.6–0.8, что характерно для плоской конформации полимерной цепи, когда адсорбируются отдельные макромолекулы. Повышение концентрации растворов приводит к уменьшению доли заторможенных сегментов (0.4–0.1), в то время как величина адсорбции возрастает. Большие величины адсорбции связаны с адсорбцией молекулярных агрегатов, связанных непосредственно с поверхностью незначительным числом сегментов.

Рассмотрим результаты исследования из растворов смесей полимеров. Изучены два вида таких трехкомпонентных систем: первый – однофазные растворы смесей находятся в нижней (I) концентрационной области фазовой диаграммы (рис. 2), второй – однофазные растворы, моделирующие нижнюю и верхнюю фазы разделившейся трехкомпонентной двухфазной системы. Двухфазные растворы находятся выше бинодали (рис. 2).

Экспериментально адсорбцию из двухфазного раствора моделировали следующим образом: готовили растворы смесей полимеров с общей концентрацией выше 0.16 г/см³, при этом происходило разделение растворов на две фазы. Затем часть верхнего и нижнего слоя брали для определения концентрации компонентов. В дальнейшем, зная концентрацию обоих компонентов в фазе, для адсорбционных исследований готовили однофазные растворы, каждый из которых моделировал разделившуюся фазу. В изученном случае при соотношении компонентов смеси 1 : 1, определение состава фаз после их разделения показало, что верхняя фаза на 70–80% состоит из ПБМА, а нижняя – на 70–80% из ПС.

На рис. 4 представлены зависимости адсорбции и доли заторможенных сегментов от исходной концентрации полимеров для трехкомпонентных систем двух видов. Кривые 1 и 2 относятся к однофазным растворам смесей полимеров, находящихся на фазовой диаграмме ниже бинодали. Как отмечали ранее [5], эти зависимости,

представленные на рис. 3а, не могут быть названы изотермами, поскольку постепенное увеличение концентрации обоих полимеров в растворе означает непрерывное изменение термодинамического качества "смешанного" растворителя (полимер + растворитель) для каждого компонента. Хорошо известно, что на величину адсорбции полимеров из растворов большое влияние оказывает термодинамическое состояние системы. Последнее зависит от параметра термодинамического взаимодействия полимер-растворитель χ_{12} для бинарных растворов и параметров взаимодействия полимер 1-полимер 2 χ_{23} для растворов смесей полимеров. CCl_4 является хорошим растворителем как для ПС ($\chi_{12} = 0.39$), так и для ПБМА ($\chi_{13} = 0.42$).

В качестве термодинамических характеристик тройных систем был выбран ван-лааровский параметр взаимодействия g_{23} , входящий в выражение Флори-Хаггинса для свободной энергии смешения многокомпонентных систем. Была получена зависимость параметра термодинамического взаимодействия g_{23} между полимерами в растворе (рис. 5). Положительные величины параметра термодинамического взаимодействия g_{23} свидетельствуют о том, что ПС и ПБМА несовместимы между собой. Совместимость ПС и ПБМА исследовали другие авторы, где в основном использовался метод обращенной газовой хроматографии. Полученные этим методом значения параметров термодинамического взаимодействия Флори-Хаггинса для образцов смесей указанных полимеров, приготовленных как из расплавов [9], так и из растворов [10], оказались положительными, что позволило сделать вывод о несовместимости ПС и ПБМА. Однако было показано [5], что в присутствии третьего компонента (растворителя) система термодинамически устойчива, о чем свидетельствуют отрицательные величины параметра термодинамического взаимодействия растворителя со смесью двух полимеров g_{123} .

Сопоставление данных рис. 4а для области однофазных растворов смесей (до разделения фаз) с данными рис. 3а показывает, что при сопоставимых концентрациях адсорбция ПБМА из смеси выше, чем для индивидуальных растворов, а адсорбция ПС ниже, что указывает на селективность адсорбции ПБМА.

Учитывая приведенные выше положительные значения параметра термодинамического взаимодействия g_{23} , можно предположить, что отсутствие специфического взаимодействия между полимерами и приводит к большей адсорбции ПБМА из смеси в области однофазных растворов по сравнению с адсорбцией из бинарного раствора. Этому также способствует и плохое термодинамическое качество смешанного растворителя (ПС + CCl_4) по сравнению с чистым CCl_4 [5].

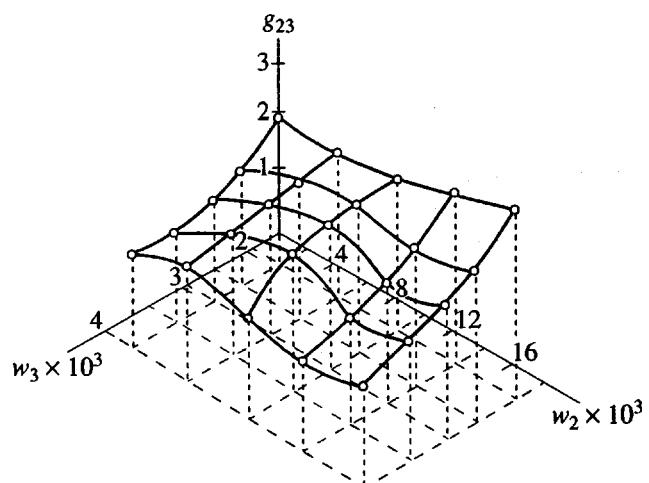


Рис. 5. Зависимость параметра термодинамического взаимодействия между полимерами в растворе от их состава: w_2 – массовая доля ПБМА, w_3 – массовая доля ПС.

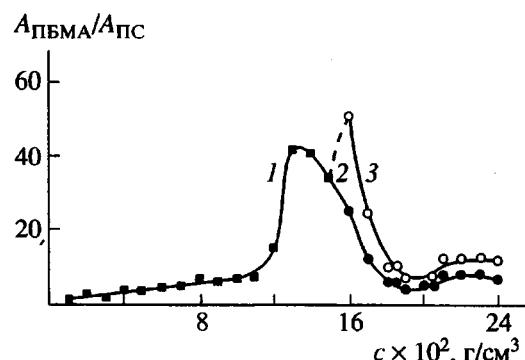


Рис. 6. Отношение адсорбции компонентов из однофазных растворов до и после разделения от общей концентрации смеси: 1 – однофазный раствор до разделения фаз; 2 – однофазный раствор после разделения фаз; 3 – отношение суммарной адсорбции ПБМА в двух однофазных растворах, моделирующих нижнюю и верхнюю фазу к адсорбции ПС в однофазном растворе верхней фазы.

Анализ рис. 4б показывает, что меньшей адсорбции в смеси соответствует меньшая величина P , а большая для ПБМА – большей P по сравнению с бинарным раствором.

Результаты изучения адсорбции для однофазных тройных систем представлены на рис. 4 (кривые 3–5). Кривая 6 показывает суммарную адсорбцию ПБМА в обеих фазах. Адсорбция ПС в смеси наблюдается только в растворах верхней фазы. Как видно, адсорбция ПБМА из однофазного раствора, моделирующего верхнюю фазу,

больше по сравнению с его адсорбцией из верхней фазы. Концентрация ПБМА в нижней фазе ненамного превышает его критическую концентрацию. Это означает, что в данном случае на твердой поверхности в основном адсорбируются изолированные макромолекулы и агрегаты небольших размеров [5]. Такой механизм адсорбции для ПБМА из растворов смесей, моделирующих нижнюю фазу, подтверждается величинами доли заторможенных сегментов (0.6–0.4) (рис. 4б, кривая 3). В однофазных растворах, моделирующих верхнюю фазу, концентрация ПБМА значительно превышает его критическое значение. Присутствие больших агрегатов макромолекул в растворах таких концентраций [5] приводит к увеличению адсорбции и уменьшению P (0.2).

Вместе с тем, если просуммировать адсорбцию ПБМА из обеих фаз, ее значение превысит такое для адсорбции из однофазной области меньших концентраций (рис. 4а, кривая 6).

Обращает на себя внимание, что адсорбция ПС из однофазного раствора, моделирующего верхнюю фазу, проходит через слабо выраженный максимум, а адсорбция ПС из однофазного раствора нижней фазы отсутствует. Однако заторможенность сегментов полимерных цепей наблюдается во всем концентрационном интервале как для однофазных растворов верхней фазы, так и для растворов нижней фазы. Для объяснения этого интересного эффекта мы привлекаем данные работы [11]: было показано, что при адсорбции термодинамически несовместимых полимеров ПММА–ПС в толуоле слабо адсорбирующийся на твердой поверхности полимер может удерживаться на поверхности или возле нее длительное время путем топологического взаимодействия зацеплений с лучше адсорбирующемся полимером, находящимся на поверхности адсорбента. Исходя из этого, можно предположить, что ПС, не адсорбируясь из растворов нижней фазы, в результате топологического взаимодействия с агрегатами и макромолекулами ПБМА, находящимися на поверхности адсорбента, имеет ограниченную сегментальную подвижность. Об этом свидетельствует наличие заторможенных сегментов во всем концентрационном интервале.

Рассмотрим теперь данные рис. 6, показывающие отношения адсорбций компонентов из однофазных растворов до разделения фаз и однофазных растворов, моделирующих разделившиеся фазы. Первая ветвь относится к однофазным растворам первого вида, а вторая и третья – к однофазным растворам, образованным после разделения двухфазной системы. При адсорбции из однофазных растворов меньших концентраций такое отношение характеризуется максимумом вблизи концентрации, выше которой начинается расслоение. Это означает, что по мере приближе-

ния к критической концентрации расслоения взаимодействие компонентов в растворе существенно ухудшается. В пользу данного предположения свидетельствует значение параметра g_{23} . В однофазных растворах, моделирующих разделившиеся фазы, где практически нет адсорбции ПС из нижней фазы, значение отношения суммарной адсорбции ПБМА в обеих фазах к адсорбции ПС в верхней фазе становится еще больше, однако затем падает в связи с общей тенденцией к ухудшению адсорбции в сильно концентрированном растворе (наличие сетки зацеплений препятствует адсорбционному процессу).

Особенности адсорбции из одно- и двухфазного состояния растворов смесей ПБМА и ПС определяют толщину адсорбционных слоев в случае бинарных растворов и суммарную толщину для смеси.

Толщину адсорбционных слоев для бинарных растворов полимеров и суммарную толщину для смесей рассчитывали из величин адсорбции и удельной поверхности адсорбента [5]. В соответствии с изотермами адсорбции толщина адсорбционных слоев для бинарных растворов проходит через максимум в области максимальной адсорбции и больше для селективно адсорбирующегося ПБМА. Толщина адсорбционного слоя в смеси превышает таковую для бинарных растворов в соответствии с общей большей адсорбцией из смеси, но не соответствует аддитивной толщине для каждого компонента вследствие селективности адсорбции. Толщина адсорбционного слоя в растворах верхней фазы больше, чем толщина в растворах нижней фазы, что опять-таки связано с преимущественной адсорбцией ПБМА и отсутствием адсорбции ПС из растворов нижней фазы.

Полученные экспериментальные данные, моделирующие адсорбцию из смесей полимеров в растворе в области двухфазного состояния, показывают, что основные закономерности адсорбции из смесей для однофазных растворов и модельных двухфазных систем одинаковы. Различия заключаются в том, что суммарная и селективная адсорбция компонентов выражены в большей степени. Это может быть объяснено улучшением термодинамической совместимости компонентов при введении адсорбента (уменьшением параметра χ_{23}) [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семенович Г.М., Липатов Ю.С., Сергеева Л.М., Тодосийчук Т.Т., Корнияка Н.А., Кривошеев Н.А., Высота С.А., Марченко А.В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2735.
- Botham R., Thies C. // J. Polym. Sci. C. 1970. № 30. Р. 369.

3. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
4. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений, адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972.
5. Липатов Ю.С., Тодосийчук Т.Т., Чорная В.Н. // Успехи химии. 1995. Т. 65. № 5. С. 497.
6. Barnett K.G., Cosgrove T., Vincent B., Sissons D.S., Cohen-Stuart M. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 1018.
7. Scholte Th.C. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1972. № 39. P. 281.
8. Lipatov Yu.S., Nesterov A.E., Ignatova T.D., Gudima N.P., Gritsenko O.T. // Eur. Polym. J. 1986. V. 22. № 1. P. 83.
9. Липатов Ю.С., Семенович Г.М., Шифрин В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 833.
10. DiPaola-Baranyi G., Degre P. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1456.
11. Joynson Y.E., Granik S. // Science. 1992. V. 225. № 5047. P. 966.

Modeling the Adsorption from Solutions of Polymer Blends under the Conditions of Phase Separation

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

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 253160 Ukraine*

Abstract—Adsorption from single-phase solutions of polymer blends was studied for an initial solution modeling a ternary two-phase system separated by increase of concentration. The studies were performed for a model system polystyrene–poly(butyl methacrylate)–carbon tetrachloride–aerosil at concentrations higher than the critical concentrations of coil overlapping for each polymer. The phase diagram for the ternary system under study was obtained by the method of phase equilibria. It is shown that adsorption from single-phase solutions before phase separation and from single-phase solutions modeling separated ternary two-phase system proceeds in a similar way. In single-phase solutions of polymer blends modeling the upper and lower phases, adsorption proceeds simultaneously from both phases, which results in a higher amount of adsorbed poly(butyl methacrylate).