ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2002, том 44, № 2, с. 313–319

УДК 541(64+183):532.73

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ АДСОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

© 2002 г. Ю. С. Липатов, Т. Т. Тодосийчук, В. Н. Чорная, Г. Я. Менжерес

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 29.01.2001 г.
Принята в печать 10.07.2001 г.

Изучена температурная зависимость адсорбции полимерных смесей ПС–ПБМА в CCl_4. При трех значениях температуры адсорбция каждого полимера из смеси меньше, по сравнению с адсорбцией из бинарных растворов. При всех условиях наблюдается селективная адсорбция ПБМА. Определены значения изостерической теплоты адсорбции для каждого компонента при одновременной адсорбции из смеси. Показано, что адсорбция каждого компонента сопровождается переходом полимера в энергетически менее благоприятное состояние с более высокой энтальпией.

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбции полимеров из растворов посвящено значительное число работ [1–5]. Одним из важных параметров, определяющих взаимодействие на границе раздела фаз, является температура. При адсорбции макромолекул имеет место как уменьшение, так и возрастание количества адсорбированного полимера с повышением температуры. В отличие от адсорбции низкомолекулярных веществ, положительный температурный коэффициент адсорбции макромолекул может быть обусловлен изменением качества растворителя с температурой, увеличением адсорбционной емкости адсорбента по отношению к макромолекулам вследствие десорбции растворителя или изменения размеров макромолекулярного клубка. В зависимости от природы адсорбента, полимера и растворителя, тот или другой фактор проявляется в большей или в меньшей степени.

В отличие от адсорбции отдельных полимеров, исследованиям в области адсорбции из смесей уделялось меньше внимания. Анализ имеющихся данных по адсорбции из смеси показывает, что данный процесс можно рассматривать со следующих позиций. Раствор смеси двух полимеров А и В в общем растворителе представляет собой раствор полимера А в растворе полимера В в том же растворителе и наоборот. В этом случае термодинамическое качество "смешанного" растворителя (растворитель + полимер) отличается от качества чистого растворителя. Адсорбция каждого компонента определяется не только сродством данного компонента к поверхности, но и соотношением компонентов.

В связи с этим для исследования адсорбции из растворов смеси полимеров можно использовать различные способы организации экспериментов [6]: общая концентрация раствора остается постоянной, изменяется соотношение компонентов; меняется концентрация только одного компонента, а концентрация другого поддерживается постоянной; концентрация раствора непрерывно увеличивается при постоянном соотношении компонентов.

Изменение температуры также приводит к изменению термодинамического качества растворителя, что отражается на адсорбции полимеров из растворов их смесей. До настоящего времени недостаточное внимание уделялось исследованию температурной зависимости адсорбции полимерных смесей, изучению селективности адсорбции из смесей как функции температуры, определению теплоты адсорбции в тройных растворах полимер–полимер–растворитель.

Основная задача настоящего исследования – определение дифференциальной теплоты адсорбции каждого компонента при его адсорбции из бинарного и тройного раствора при двух методах ис-

E-mail: lipatov@imchem.kiev.ua (Липатов Юрий Сергеевич).

следования адсорбции из смеси, которые характеризуются различным соотношением компонентов. Для оценки этого параметра мы использовали уравнение Клапейрона–Клаузиуса, впервые примененное к адсорбции полимеров в работе [7]

$$\frac{\Delta H}{R} = \frac{H_0 - H_1}{R} = \frac{d\ln\frac{a_1}{a_0}}{d(1/T)}, \quad (1)$$

где H_0 и H_1 – парциальные мольные энтальпии адсорбции полимеров на поверхности адсорбента и в растворе; a_0 и a_1 – соответствующие активности полимеров. Если принять, как в работе [7], что $a_1 = C_i$ и не учитывать температурную зависимость активности макромолекул для равных значений адсорбции, получим

$$\frac{\Delta H}{R} = \frac{d\ln C_i}{d(1/T)} \quad (2)$$

При использовании уравнения Клапейрона–Клаузиуса следует помнить, что это уравнение дает дифференциальную теплоту адсорбции ΔH, а именно изменение энтальпии адсорбата (полимера) при его переходе из раствора на поверхность адсорбента [8].

Другим экспериментальным методом, позволяющим охарактеризовать энергетику адсорбции, является прямое калориметрическое определение теплоты адсорбции [9–11].

Однако калориметрический метод позволяет определять только суммарный тепловой эффект.

Цель настоящего исследования заключалась в измерении дифференциальной теплоты адсорбции каждого компонента, адсорбирующегося из растворов смесей полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При изучении температурной зависимости из смеси для определения дифференциальной энтальпии адсорбции использовали два метода: постоянство концентрации раствора смеси (0.4 г/100 см^3) при изменении соотношения компонентов ((0.05 : : 0.35) г/100 см^3; (0.1 : 0.3) г/100 см^3; ...(0.35 : : 0.05) г/100 см^3) – метод I и равномерное увеличение концентрации раствора смеси при сохранении соотношения компонентов, равного 1 : 1; при этом концентрация каждого компонента изменялась в пределах от 0.05 до 0.35 г/100 см^3 – метод II.

Температурную зависимость адсорбции исследовали из бинарных (ПБМА–CCl_4; ПС–CCl_4) и тройных растворов (ПБМА–ПС–CCl_4). Использовали промышленные образцы ПБМА (M_w = 2.7 × × 10^5; M_w/M_n = 1.9 и ПС ($M_w = 2.2 \times 10^5$; M_w/M_n = 1.95).

Растворителем служил CCl_4, который перед проведением исследований очищали и перегоняли по стандартной методике [12]. Адсорбцию изучали на адсорбенте – аэросиле. Перед проведением адсорбционных исследований аэросил прокаливали при 800°C в муфельной печи в течение 6 ч для удаления физически связанной воды [13].

Измерение адсорбции проводили при трех температурах – 10, 25 и 60°C. Адсорбционное равновесие в бинарных растворах и растворах смесей полимеров устанавливается за 3–4 ч [14].

Для определения концентрации в растворах смесей использовали метод ИК-спектроскопии, аналогично работе [14]. ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-20.

Для расчета дифференциальной теплоты адсорбции (изостерической теплоты) использовали диапазон концентраций, в котором наблюдается линейная зависимость адсорбции. Из полученных изотерм адсорбции определяли равновесные концентрации полимеров, которые соответствуют одному и тому же значению адсорбции при разных температурах, и затем строили зависимости $\ln C_i$ от $1/T$.

Изменение энтальпии полимера при переходе из раствора на поверхность адсорбента рассчитывали по уравнению (2).

Необходимо было также оценить изменение термодинамического качества растворителя с температурой. Критерием этого эффекта служила зависимость характеристической вязкости [η] от температуры. Измерения выполняли с помощью вискозиметра Уббелоде [15].

Полученные значения [η] использовали также для определения критических концентраций c^* перекрывания макромолекулярных клубков, которые находили для бинарных систем полимер–растворитель как

$$c^* = [\eta]^{-1} \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены температурные зависимости адсорбции ПБМА и ПС из бинарных растворов. Как видно, адсорбированное количество обоих полимеров увеличивается с ростом температуры. Этому способствует ухудшающееся термодинамическое качество растворителя при повышении температуры (табл. 1).

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции ПБМА и ПС из растворов их смесей для двух методов исследования при трех температурах. Общим для этих методов является то, что с повышением температуры величина адсорбции увеличивается. Можно предположить, что росту адсорбции способствует ухудшение термодинамического качества "смешанного" растворителя с увеличением температуры. "Смешанный" растворитель оказывается худшим в термодинамическом отношении по сравнению с чистым растворителем. Это следует из полученных ранее значений второго вириального коэффициента для бинарных и тройных растворов [6]. Ухудшение качества чистого растворителя с ростом температуры, вероятно, также сказывается на ухудшении качества "смешанного" растворителя, что в итоге приводит к увеличению количества адсорбированного полимера из смеси.

Величина адсорбции ПБМА, полученная двумя методами измерения, при всех температурах больше, по сравнению с адсорбцией ПС, т.е. наблюдается преимущественная адсорбция ПБМА, что объясняется бóльшим сродством полярного полимера к поверхности адсорбента.

Селективность адсорбции ПБМА из тройной системы была неоднократно установлена для полуразбавленных и концентрированных растворов [16].

В исследуемом концентрационном интервале полученные изотермы адсорбции практически не имеют области насыщения. Наблюдается постепенное увеличение количества адсорбированного полимера как из бинарных, так и из тройных растворов смесей полимеров. Ранее при изучении адсорбции этих же полимеров из полуразбавленных и концентрированных растворов область насыщения на изотермах наблюдали при $c \geq c^*$ (табл. 1) [16]. Можно предположить, что увеличение количества адсорбировавшегося вещества происходит до области перекрывания макромолекулярных клубков, а дальнейшее повышение концентрации приводит уже к молекулярно-агрегативному механизму адсорбции [6].

На основе изотерм адсорбции по двум методам исследования, полученных при разных температурах, был определен параметр преимущественной адсорбции f_1^p по формуле [5]

$$f_1^p = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_1 + \Gamma_2}, \quad (4)$$

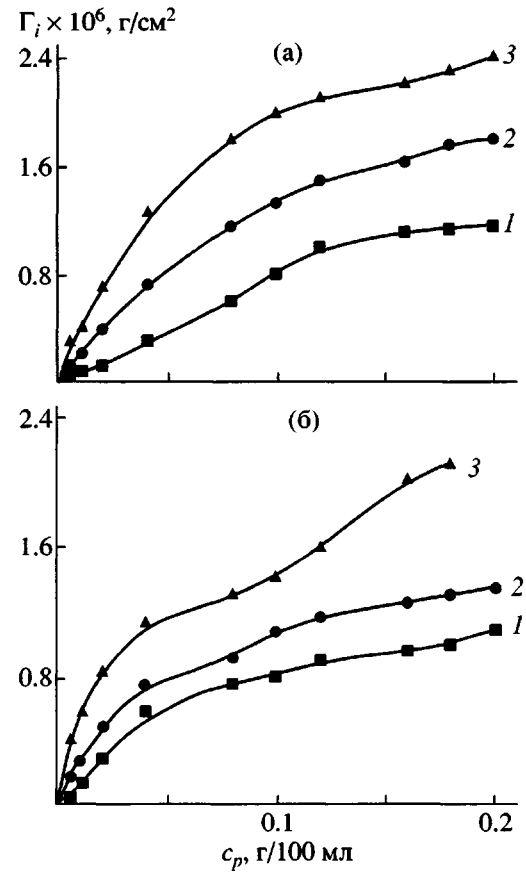

Рис. 1. Изотермы адсорбции ПБМА (а) и ПС (б) из бинарного раствора при 10 (*1*), 25 (*2*) и 60°C (*3*).

где Γ_1 и Γ_2 – количество адсорбированного вещества на единицу площади поверхности полимера 1 и 2 соответственно.

На рис. 3 представлены зависимости параметра преимущественной адсорбции от равновесной концентрации при трех температурах. Полученные значения параметра f_1^p (полимер 1 – ПБМА)

Таблица 1. Характеристические вязкости бинарных растворов полимеров при разных температурах

T, °C	[η], 100 см^3/г	
	ПБМА–CCl_4	ПС–CCl_4
10	1.00	1.15
25	0.95	1.10
45	0.85	1.05
60	0.80	1.00

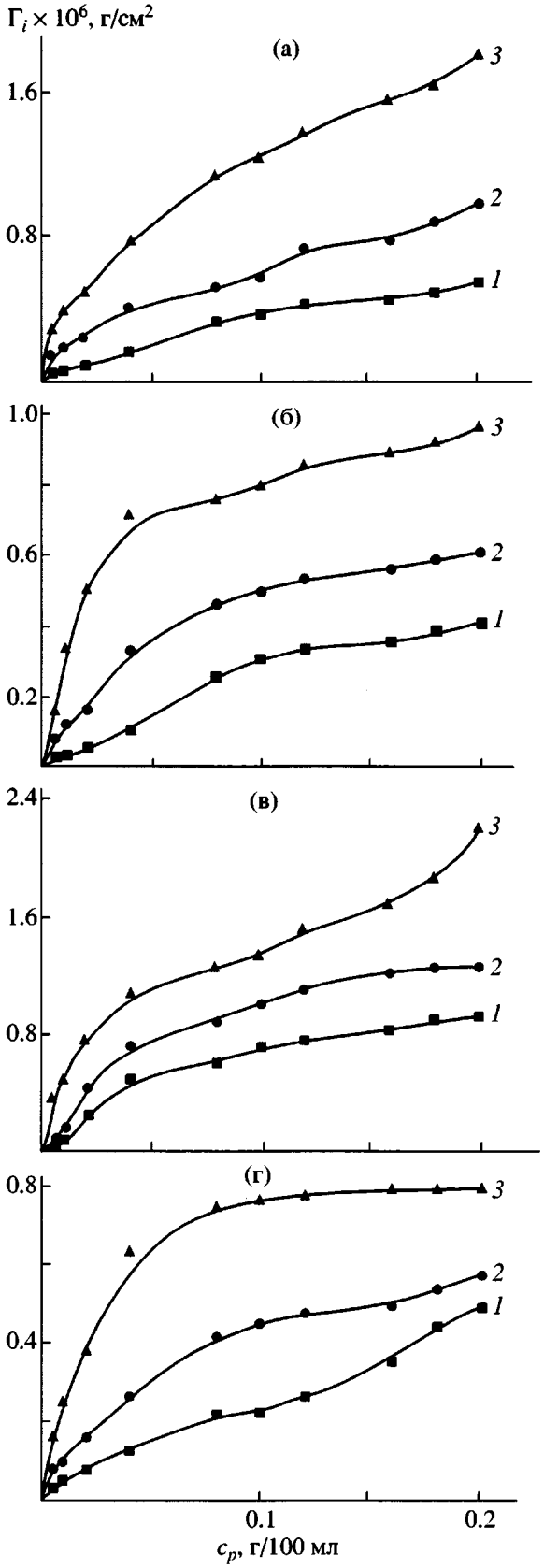

Рис. 2. Изотермы адсорбции ПБМА из смеси с ПС (а, в) и ПС из смеси с ПБМА (б, г) при 10 (*1*), 25 (*2*) и 60°C (*3*). а, б – метод I; в, г – метод II.

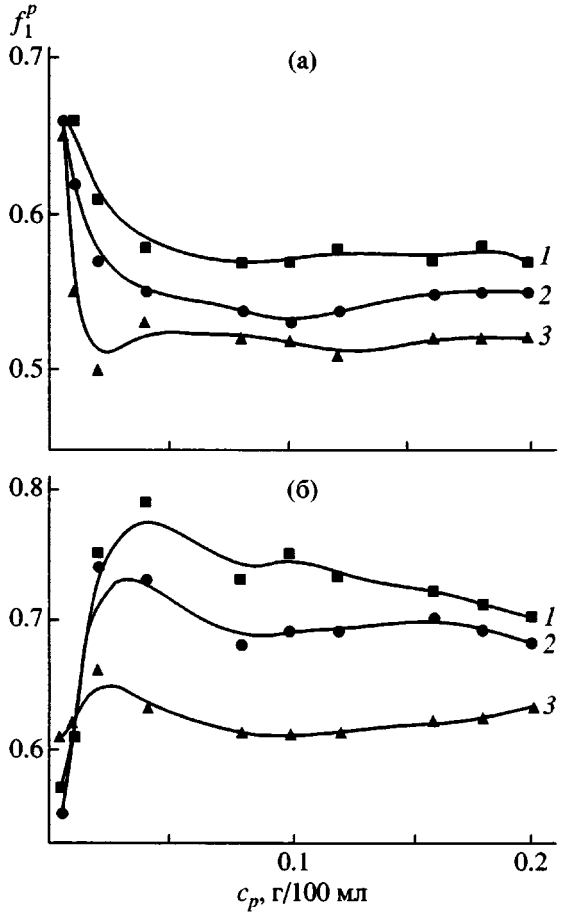

Рис. 3. Зависимость параметра преимущественной адсорбции от равновесной концентрации ПБМА при 10 (*1*), 25 (*2*) и 60°C (*3*). а – метод I, б – метод II.

лежат в пределах 0.5–0.79, что свидетельствует об адсорбционном преимуществе ПБМА.

Анализ рис. 3 показывает, что ход зависимостей параметра преимущественной адсорбции от равновесных концентраций существенно различается для двух методов исследования адсорбции из смеси.

Согласно методу I, параметр преимущественной адсорбции резко уменьшается при наименьшей концентрации ПБМА и наибольшей концентрации ПС. При дальнейшем увеличении концентрации ПБМА и уменьшении концентрации ПС значение f_1^p практически не меняется.

Согласно методу II, значение параметра f_1^p резко увеличивается в области малых концентраций обоих компонентов. Повышение концентра-

Таблица 2. Значение дифференциальной энтальпии адсорбции полимеров из бинарных растворов и растворов их смесей при различных количествах адсорбированного полимера

$\Gamma_i \times 10^6$, г/см^2	Значения ΔH, Дж/моль		
	бинарный раствор	тройной раствор (метод I)	тройной раствор (метод II)
0.08	7542/12570	13408/14665	9278/14246
0.16	8799/12989	13827/15084	11732/15503
0.25	10475/13408	14246/15922	11732/16341
0.33	10894/13827	14665/16760	12151/16760
0.5	11373/14246	15084/17598	12570/17598
0.6	12157/14246	15503/18017	13408/18436
0.8	12570/14665	15922/18436	14665/18436

Примечание. В числителе – для ПБМА, в знаменателе – для ПС.

ции раствора, как и в первом случае, приводит к практически постоянному значению f_1^p.

Влияние температуры на значение f_1^p для двух методов исследования одинаково. С увеличением температуры f_1^p уменьшается, что свидетельствует об увеличении адсорбируемости обоих компонентов смеси. При понижении температуры селективность адсорбции ПБМА проявляется в большей степени.

Из представленных изотерм адсорбции и зависимостей параметра f_1^p от равновесной концентрации следует, что адсорбционная способность компонентов при адсорбции из смеси зависит от соотношения компонентов.

Изотермы адсорбции как бинарных, так и тройных систем использовали при расчете ΔH. Значения ΔH, определенные по температурной зависимости адсорбции, можно рассчитать для каждого компонента полимерной смеси.

Данные, полученные в соответствии с уравнением (4), приведены в табл. 2. Видно, что дифференциальная энтальпия адсорбции полимеров (изостерическая теплота) из бинарных и тройных растворов положительна, т.е. энтальпия полимера при адсорбции увеличивается. При анализе этих данных необходимо иметь в виду, что эти величины – только часть полной теплоты адсорбции, состоящей из энтальпийных изменений при взаимодействии полимера с поверхностью, теплоты десорбции молекул растворителя и теплоты взаимодействия полимер–растворитель.

Из данных, представленных в табл. 2, следует, что адсорбция приводит к увеличению дифференциальной энтальпии адсорбированного полимера в случае адсорбции как из бинарного, так и из тройного раствора. Это значит, что адсорбат (полимер), переходит в энергетически менее благоприятное состояние (менее равновесное), которое характеризуется избыточной энтальпией по сравнению с его состоянием в растворе. Можно полагать, что наблюдаемый эффект связан с изменением конформационного состояния полимерных цепей в адсорбционном слое. При адсорбции из тройных систем этот эффект выражен более ярко, по-видимому, в связи с ухудшением термодинамического качества растворителя при введении второго полимера в раствор. Увеличение величины адсорбции, т.е. степени покрытия поверхности, делает энергетическое состояние адсорбированных макромолекул более неблагоприятным (табл. 2). При этом энергетическая "невыгодность" такого состояния меньше для преимущественно адсорбирующегося полимера ($\Delta H_{\text{ПБМА}}$ везде, будучи положительной, меньше чем $\Delta H_{\text{ПС}}$).

Менее благоприятное энергетическое состояние каждого полимера в адсорбционном слое при

адсорбции из смеси (табл. 2) может быть вызвано одновременным присутствием в адсорбционном слое второго полимера, термодинамически несовместимого с первым. При одновременной адсорбции обоих полимеров каждому значению адсорбции одного полимера соответствует иное значение адсорбции другого полимера. Несмотря на это, данные, представленные в табл. 2, показывают, что зависимость ΔH от адсорбции практически линейна. Это означает, что оба полимера не взаимодействуют между собой в адсорбционном слое и ведут себя независимо, будучи несовместимыми.

Значения ΔH при адсорбции ПС как из бинарных, так и из тройных растворов различаются между собой не так сильно, как для ПБМА. Сравнение величины ΔH для ПБМА и ПС показывает, что различие в энтальпии полимера при адсорбции из бинарного и из тройного раствора менее выражены для ПБМА (величины ΔH во всех случаях меньшие), чем для ПС. Отсюда можно сделать вывод, что преимущественная адсорбция ПБМА связана с менее неблагоприятными изменениями энтальпии по сравнению с ПС.

Сопоставление значений ΔH для двух методов исследования адсорбции из смеси, зависящих от соотношений компонентов, показывает, что ΔH практически не изменяется для слабо адсорбирующегося полимера (ПС). В то же время значение дифференциальной энтальпии адсорбции для преимущественно адсорбирующегося компонента ПБМА зависит от метода исследования. При втором методе исследования условия адсорбции наиболее благоприятны для селективно адсорбирующегося полимера (ПБМА) (величины ΔH наименьшие). Полученные значения ΔH из смеси при двух методах исследования хорошо согласуются с изотермами адсорбции обоих компонентов из смеси (рис. 2).

В соответствии с изложенным выше следует, что самопроизвольный процесс адсорбции, идущий с увеличением теплосодержания системы, должен сопровождаться значительным выигрышем энтропии, чтобы обеспечить отрицательный знак свободной энергии при адсорбции. Увеличение энтропии может происходить потому, что адсорбция полимерных молекул на поверхности приводит к переходу с поверхности в объем раствора большого числа молекул растворителя. Это должно давать больший выигрыш в энтропии по сравнению с ее уменьшением вследствие связывания и ограничения подвижности цепей полимера на поверхности. Вероятно, частичное увеличение энтропии при адсорбции может быть объяснено также менее плотной упаковкой макромолекул полимера на поверхности по сравнению с упаковкой в объеме [17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fleer G.J., Lyklema J., Parfittand G.D.* Adsorption from Solution at the Solid. Liquid Interface. London: Acad. Press, 1983.
2. *Cohen Stuart M.A., Cosgrove T., Vincent B.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1986. V. 24. P. 143.
3. *Kavaguchi M.* //Adv. Colloid Interface Sci. 1990. V. 32. P. 1.
4. *Fleer G.J., Cohen Stuart M.A., Scheuntjens J.M.H.M., Cosgrove T., Vincent B.* Polymers at Interfaces. Chapman and Hall, 1993.
5. *Csempesz F., Csaki R., Kovacs P., Nagy V.* // Colloids and Surfaces. 1995. V. 101. P. 113.
6. *Липатов Ю.С., Тодосийчук Т.Т., Чорная В.Н.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 497.
7. *Koral I., Ulman R., Eirich F.* // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 3. P. 541.
8. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989.
9. *Killmann E., Esenlaier I., Korn M.* // J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1977. № 61. P. 413.
10. *Killmann E., Winterk K.* // Angew. Makromol. Chem. 1975. B. 43. № 1. S. 53.
11. *Korn V., Killman E.* // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 76. № 1. P. 19.
12. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976.
13. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений, адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972.
14. *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М., Семенович Г.М., Тодосийчук Т.Т., Дубровина Л.В., Чорная В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2436.
15. *Цянь Жень-Юань.* Определение молекулярных весов полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
16. *Lipatov Y.S., Todosijchuk T.T., Chornaya V.N.* // Polymer Interfaces and Emulsions / Ed. by Esumi K. New York: Marcel Dekker, 1999.
17. *Lipatov Yu.S.* Polymer Reinforcement. Canada: Chem. Techn. Publ., 1995.

Effect of Component Ratio on the Temperature Dependence of Adsorption from Solutions of Polymer Mixtures

Yu. S. Lipatov, T. T. Todosiichuk, V. N. Chornaya, and G. Ya. Menzheres

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine

Abstract—The temperature dependence of the adsorption of polystyrene–poly(butyl methacrylate) mixtures in $ClCl_4$ was studied. At three tested temperatures, the adsorption of each polymer from mixture is smaller compared to adsorption from binary solutions. The selective adsorption of poly(butyl methacrylate) is observed under all the studied conditions. For each component, the isosteric heat of adsorption was determined for simultaneous adsorption from the mixture. It was shown that the adsorption of each component is accompanied by the transition of a polymer to an energetically less favorable state with a higher enthalpy.