

УДК 541(64+183):532.77

Кинетика формирования нанослоев неполярных полимеров при адсорбции из их смесей

В.Н. Чорная, Г.Я. Менжерес, Т.Т. Тодосийчук

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Изучена кинетика адсорбции из растворов смесей неполярных полимеров (полибутадиеновый каучук и полистирол), незначительно отличающихся параметром термодинамической гибкости. По данным ИК-спектроскопии определены адсорбционные параметры: величина адсорбции, доля связанных сегментов, энергия адсорбционного взаимодействия, теплота адсорбции, параметр преимущественной адсорбции. Показано, что скорость адсорбции из смеси лимитируется вхождением, встраиванием и замещением адсорбирующихся макромолекул различной химической природы в уже сформированный адсорбционный слой с целью достижения равновесных конформаций. Установлена взаимосвязь между кинетическим и термодинамическим факторами, определяющими состав и структуру адсорбционного слоя.

Ключевые слова: кинетика адсорбции, растворы смесей полимеров, структура адсорбционных нанослоев.

Введение.

Образование адсорбционных слоев на границе раздела с твердой фазой – уникальная возможность получения наноразмерных пленок с точным регулированием их толщины и структуры [1, 2]. Предполагается использование такой особенности адсорбции полимеров как зависимость свойств и толщины слоя от концентрационного режима (разбавленный, полуразбавленный и концентрированный), химической природы полимера, его молекулярной массы, температуры, термодинамического качества растворителя и количества адсорбента в системе [3].

Особый интерес представляют адсорбционные нанослои, полученные при адсорбции из растворов смесей двух полимеров различной химической природы. В этом случае их разное сродство к поверхности адсорбента и термодинамическая совместимость в растворе будут оказывать решающее влияние как на сам процесс адсорбции, так и на структуру смешанного адсорбционного слоя [3], состав которого определяется также соотношением полимерных компонентов в растворе и термодинамической гибкостью полимерных цепей [4, 5].

Цель настоящей работы – изучение влияния соотношения неполярных полимеров на кинетику их адсорбции из смеси с учетом термодинамической гибкости макромолекул и сродства к поверхности адсорбента.

Экспериментальная часть.

Объектами исследования были неполярные полимеры, незначительно отличающиеся параметром

термодинамической гибкости (σ): *цис*-1,4 полибутадиеновый каучук (ПБ – $M_w = 190\,000$; $M_w/M_n = 1,13$; $\sigma = 1,7$), полистирол (ПС – $M_w = 220\,000$; $M_w/M_n = 1,95$; $\sigma = 2,4$) и их смеси.

В качестве растворителя использовали четыреххлористый углерод, как адсорбент – аэросил, который перед проведением исследований готовили аналогично описанной методике [6, 7].

Изучали адсорбцию из разбавленных ($C < C^*$) бинарных и тройных растворов при концентрации каждого полимера 0,075; 0,300 и 0,600 г/100 мл и соотношении ПС:ПБ = 1:1; 1,0:1,5; 1,5:1,0 и 1:2.

Значения критических концентраций для исследуемых полимерных компонентов были определены по методике [7]: $C_{ПС}^* = 0,90$; $C_{ПБ}^* = 0,60$ и $C_{см(ПС+ПБ)}^* = 0,75$ г/100 мл.

Кинетику адсорбции изучали при температуре 25 °С и соотношении адсорбент/раствор 10 мг/мл.

Величину адсорбции для каждого из полимеров в бинарных и тройных растворах рассчитывали по изменению их концентрации после адсорбции по данным ИК-спектроскопии. Концентрация ПБ определялась по полосе валентных колебаний –СН=СН-групп, расположенных в области 2920 см⁻¹, концентрация ПС – по полосе деформационных колебаний замещенного ароматического кольца при 697 см⁻¹ (валентные колебания –СН=СН-групп в ПБ расположены в области прозрачности ПС и наоборот).

Использование метода ИК-спектроскопии позволяет также определить энергию адсорбционного

взаимодействия (Q , кДж/моль) и теплоту адсорбции ($Q_{\text{адс.}}$, кДж/моль) [8, 9]. В случае бинарных растворов эти величины рассчитывали для каждого полимера, для тройных систем определяли значения суммарных величин с учетом вклада каждого полимера [10].

Изменение структуры адсорбционного слоя при адсорбции из бинарных и тройных растворов оценивали по доле связанных сегментов (p), которую определяли для каждого полимера по методике, описанной в работах [11, 12].

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре “Тензор-37” с Фурье-преобразованием фирмы “Bruker Optik” (Германия). Погрешность измерения определяемых величин составляла не более $\pm 5\%$.

Обсуждение результатов.

Бинарные растворы.

Выполненные нами ранее исследования [4, 5, 10] позволили сделать вывод о характере формирования адсорбционных нанослоев полярных полимеров, имеющих активную карбонильную группу, ответственную за образование с поверхностью аэросила прочных водородных связей. Вероятно ожидать, что для смесей неполярных полимеров процесс формирования

адсорбционных слоев будет существенно отличаться от полярных.

С этой целью исследовали адсорбцию неполярных полимеров ПС и ПБ, для которых адсорбционное взаимодействие с активными центрами аэросила обусловлено дисперсионными связями. Для ПС такие связи образуются при взаимодействии π -е замещенного ароматического кольца, для ПБ – π -е двойной связи в макромолекулярной цепи. Следует учитывать, что при дисперсионном взаимодействии энергия адсорбционного взаимодействия значительно меньше энергии образования водородных связей [11, 12].

Для объяснения результатов адсорбции из смеси предварительно были изучены адсорбционные процессы для бинарных растворов исследуемых полимеров. На рис. 1 представлены кинетические зависимости адсорбции из бинарных растворов ПС (*a*) и ПБ (*б*) в CCl_4 для трех концентраций: 0,075; 0,300 и 0,600 г/100 мл. С учетом полученных значений критических концентраций для обоих полимеров указанные концентрации включают область разбавленных растворов ($C < C^*$) и только для ПБ при 0,6 г/100 мл – это переходная область между разбавленным и полуразбавленным раствором, поскольку $C_{\text{ПБ}}^* = 0,6$ г/100 мл.

Анализ приведенных кинетических кривых показывает, что для обоих полимеров с увеличением концентрации раствора на начальной стадии растет скорость адсорбции (рис. 1, кривые 2, 3), что объясняется диффузией адсорбирующихся молекул к поверхности, чему благоприятствуют более высокие концентрации [13]. Из полученных зависимостей хорошо видно, что скорость установления адсорбционного равновесия, а также значения величины адсорбции в равновесном состоянии зависят от химической природы полимеров.

Как следует из рис. 1, равновесные значения адсорбции для ПС и ПБ при концентрациях 0,075 и 0,300 г/100 мл практически совпадают, что свидетельствует об одинаковой адсорбционной активности обоих полимеров в этом концентрационном интервале. Повышение концентрации до 0,6 г/100 мл приводит к уменьшению равновесного значения адсорбции ПБ (рис. 1, кривые 2, 3), по сравнению с таковой для концентрации 0,3 г/100 мл, что не наблюдается для ПС (рис. 1*a*). Наблюдаемая инверсия кинетических кривых при максимальной концентрации ПБ объясняется, прежде всего, разнообразием структур в растворах исследуемых полимеров.

Из имеющихся литературных данных [14] по изучению разбавленных растворов ПС в хорошем растворителе ($\chi_{\text{ПС-CCl}_4} = 0,29$) методом фотонной корреляционной спектроскопии следует, что в концентрационной области, где зацепления еще отсутствуют (а исследуется именно такая область), наблюдается сжатие макромолекулярных клубков ПС (что приводит к уменьшению размера клубка) и их взаимное проникновение,

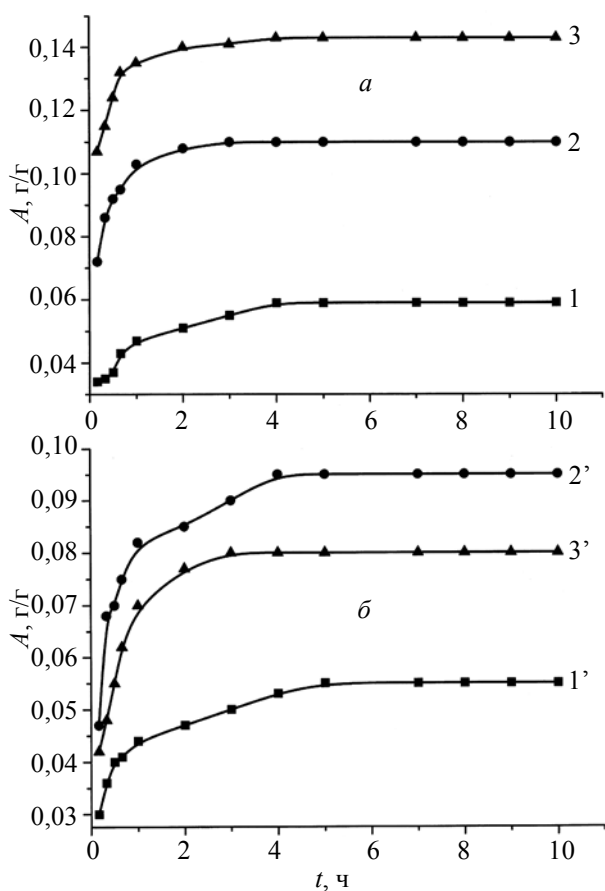


Рис. 1. Кинетические зависимости адсорбции из бинарных растворов ПС– CCl_4 (*a*) и ПБ– CCl_4 (*б*) при концентрациях: 0,075 (1); 0,300 (2) и 0,600 г/100 мл (3)

Таблица. Изменение во времени доли связанных сегментов (p), энергии адсорбционного взаимодействия (Q , кДж/моль) и теплоты адсорбции (Qp , кДж/моль) ПБ и ПС для концентрационного интервала 0,075–0,600 г/100 мл

Время, мин.	p	Q	Qp	
ПС-CCl ₄ -SiO ₂				
10	0,50	15,9	7,95	
600	0,45	15,3	6,88	
ПБ-CCl ₄ -SiO ₂				
10	0,25	20,0	5,00	
600	0,20	19,3	3,86	
ПС-ПБ-CCl ₄ -SiO ₂ *				
10	0,40 (ПС)	0,15 (ПБ)	15,2	6,08
600	0,35	0,10	14,9	5,01

*Для смесей энергия адсорбционного взаимодействия и теплота адсорбции – это суммарные величины, учитывающие адсорбционное взаимодействие обоих полимеров.

а также экранирование гидродинамических взаимодействий. В таком растворителе макромолекулы ПС сохраняют гидродинамическую индивидуальность даже после существенного взаимопроникновения [15]. Причиной такого поведения является тот факт, что в хорошем растворителе энергия взаимодействия полимер–растворитель выше, чем полимер–полимер. Поэтому при взаимопроникновении макромолекул в хорошем растворителе основные взаимодействия сегментов друг с другом сводятся к отталкиванию, что, как следует из полученных адсорбционных данных, способствует адсорбционному взаимодействию и увеличению адсорбции с ростом концентрации (рис. 1а).

Для растворов ПБ в CCl₄ в работе [16] методами динамического светорассеяния, ЯМР- и ИК-спектроскопии в области разбавленных растворов было установлено наличие кластеров, размер и количество которых растет с увеличением концентрации. Процессам кластерообразования в растворах ПБ в области $C \leq C^*$ способствует и худшее в термодинамическом отношении качество растворителя ($\chi_{\text{ПБ-CCl}_4} = 0,43$) по сравнению с таковым для ПС. Уширение полосы в ЯМР-спектре ПБ с ростом концентрации [16] свидетельствует об ограничении сегментальной подвижности в результате образования физической сетки молекулярных зацеплений, что затрудняет адсорбционное взаимодействие и приводит к уменьшению адсорбции с ростом концентрации (рис. 1б, кривая 3).

Рассчитанные нами значения доли связанных сегментов (p), характеризующие структуру адсорбционного слоя, свидетельствуют о различных конформациях адсорбированных макромолекул ПС и ПБ (таблица). Адсорбированные макромолекулы ПС находятся на поверхности в более развернутых конформациях

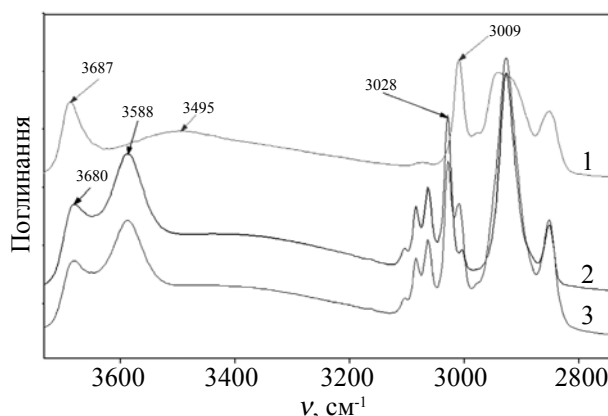


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров гелей аэросила после адсорбции ПБ (спектр 1) и ПС (спектр 2) из бинарных растворов, концентрация полимеров 0,3 г/100 мл и их смеси при соотношении 1:1 (спектр 3) в области валентных колебаний SiOH-групп

($p = 0,50-0,45$) [12]. В растворах ПБ [16] интенсивные процессы кластерообразования приводят к адсорбции макромолекул и кластеров с небольшим числом контактов с активными центрами адсорбента ($p = 0,25-0,20$). Таким образом, конформации адсорбированных макромолекул определяются, прежде всего, наличием в полимерной цепи свободных реакционно-способных групп, определяющих адсорбционную активность полимерных цепей [9].

Полученные величины адсорбции для обоих полимеров, представленные на кинетических зависимостях (рис. 1а, б), хорошо согласуются с ИК-спектрами гелей аэросилов с адсорбированными ПБ и ПС из бинарных растворов (рис. 2, кривые 1, 2) в области валентных колебаний SiOH-групп. Малоинтенсивная полоса при 3495 см⁻¹ в спектре ПБ свидетельствует о его слабом адсорбционном взаимодействии с адсорбентом. В то же время для ПС регистрируется интенсивная полоса при 3588 см⁻¹, что свидетельствует о его гораздо большей адсорбционной активности. Соответственно, свободных SiOH-групп аэросила значительно больше при адсорбции ПБ (3687 см⁻¹), чем при адсорбции ПС (3680 см⁻¹).

Рассчитанные значения энергии адсорбционного взаимодействия, характеризующие взаимодействие сегмент–поверхность, для ПБ составляют 19,3 кДж/моль, для ПС – 15,3 кДж/моль (таблица), что свидетельствует о более сильном взаимодействии силанольных групп аэросила с двойными связями ПБ по сравнению с π - \bar{e} замещенного ароматического кольца ПС [17, 18]. Однако, рассчитанные с учетом доли связанных сегментов значения теплоты адсорбции [19] (таблица) для ПС больше, чем для ПБ, что является свидетельством его большего сродства к адсорбенту и объясняет большие значения адсорбции (рис. 1а, б).

Из анализа представленных адсорбционно-кинетических зависимостей (рис. 1, 2) следует, что

завершающий этап адсорбции характеризуется значительно меньшей скоростью, что связано с наличием стерических препятствий для вновь адсорбирующихся макромолекул: уже адсорбированные полимерные цепи играют роль сетки с высокой плотностью зацеплений, затрудняющей дальнейшее адсорбционное взаимодействие.

Тройные растворы.

Присутствие в растворах смесей полимеров второго компонента оказывает существенное влияние на адсорбционную активность первого и на конформацию адсорбирующихся макромолекул.

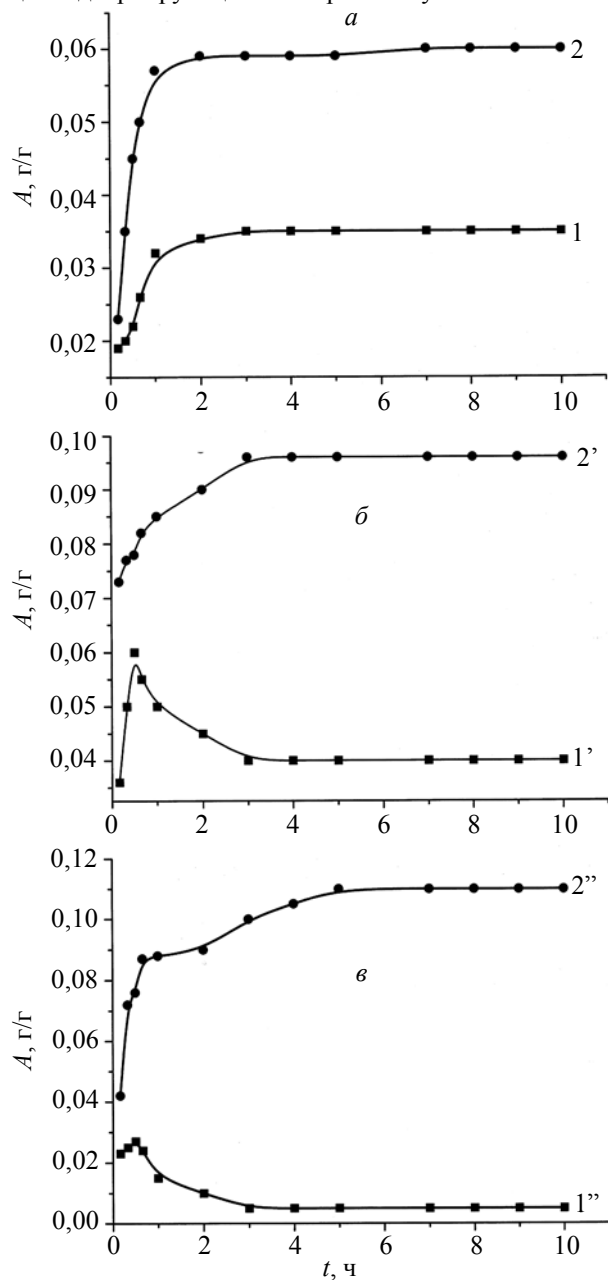


Рис. 3. Кинетические зависимости адсорбции ПБ ($1, 1', 1''$) и ПС ($2, 2', 2''$) из тройных растворов ПБ-ПС- CCl_4 при соотношении компонентов 1:1 при концентрациях: 0,075 (*a*); 0,300 (*б*) и 0,600 г/100 мл (*в*)

Анализ литературных данных [14, 20, 21] свидетельствует о том, что, если процесс установления адсорбционного равновесия для бинарных растворов включает четыре последовательные стадии, то при объяснении кинетики адсорбции из смесей необходимо также учитывать стадию замещения (вытеснения) полимеров различной химической природы. Кроме того, присутствие в растворе двух полимерных компонентов существенно влияет на процессы структурообразования в таких системах. В общем случае в тройных растворах полимер-полимер-растворитель, когда полимеры несовместимы между собой, проявляется тенденция к увеличению плотности флуктуаций за счет повышения степени ассоциации каждого компонента смеси [22, 23]. Присутствие второго полимерного компонента в смеси и увеличение его концентрации приводит к сжатию полимерных клубков, уменьшению значения второго вириального коэффициента $A_{2(1+3)}$ вследствие ухудшения термодинамического качества растворителя [22, 23], что усиливает процессы ассоциации в смеси.

На рис. 3, 4 (*a-e*) представлены кинетические зависимости адсорбции из тройных растворов ПБ-ПС- CCl_4 при равном (рис. 3) и разных соотношениях компонентов. Как видим, в смесях наблюдается меньшая скорость адсорбции, аналогично [5], и меньшие значения адсорбции по сравнению с бинарными растворами, что объясняется процессами кластерообразования и стерическими эффектами, приводящими к экранированию активных центров адсорбента. Наличие максимумов на кинетических зависимостях в начальный момент адсорбции, в частности, для ПБ (кривая 1) является результатом процессов вытеснения и замещения, что характерно для растворов смесей полимеров. В результате таких процессов происходит непрерывное изменение конформаций адсорбированных макромолекул, которое обеспечивает постепенное преобладающее связывание с поверхностью компонента, адсорбирующегося в большей степени. Для данной системы таким является ПС, преимущественная адсорбция которого наблюдается как при равном соотношении компонентов (рис. 3), так и при разных (рис. 4).

Кинетические исследования адсорбции из смеси дают возможность проследить за процессом формирования адсорбционного нанослоя. Так, рис. 4 иллюстрирует как по мере увеличения концентрации более гибкие макромолекулы ПБ первыми достигают поверхности адсорбента (рис. 4*в*, кривая 1). Однако, в процессе установления адсорбционного равновесия они вытесняются макромолекулами ПС. Таким образом, при адсорбции из растворов смеси ПС-ПБ- CCl_4 при всех соотношениях компонентов формируется адсорбционный слой мозаичной структуры [1] с преобладающим содержанием ПС.

О процессах вытеснения и замещения при адсорбции из смесей свидетельствуют и представленные на

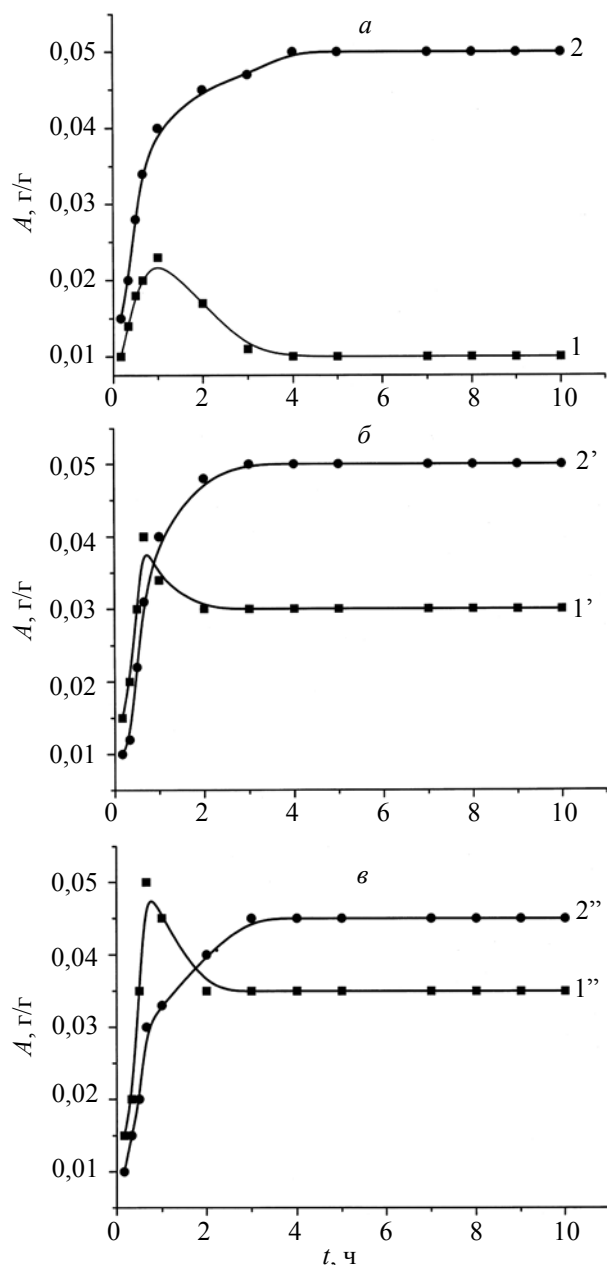


Рис. 4. Кинетические зависимости адсорбции ПБ (1) и ПС (2) из тройных растворов ПБ–ПС– CCl_4 при соотношениях компонентов: 1,0:1,5; 1,5:1,0 и 2:1 и концентрациях: 0,050:0,075; 0,075:0,050 и 0,10:0,05 г/100 мл (*a*, *b*, *v*) соответственно

рис. 5 зависимости изменения во времени параметра преимущественной адсорбции ПС ($f_{1(ПС)}^p$) [4]). Из рисунка видно, что в начале адсорбционного эксперимента с ростом содержания ПБ преимущественная адсорбция ПС уменьшается. В дальнейшем наблюдается закономерное увеличение этого параметра при всех концентрациях и соотношениях компонентов, свидетельствующее о предпочтительной адсорбции ПС, что хорошо согласуется с литературными данными.

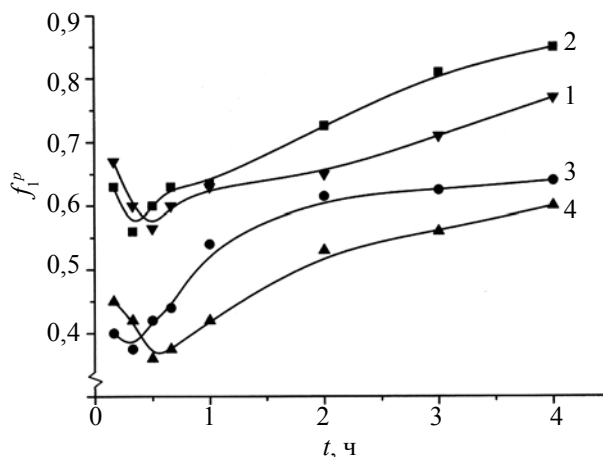


Рис. 5. Изменение во времени параметра преимущественной адсорбции при соотношениях компонентов: 1:1; 1,0:1,5; 1,5:1,0 и 2:1 и концентрациях: 0,3:0,3; 0,050:0,075; 0,075:0,050 и 0,10:0,05 г/100 мл (*a*, *b*, *v*) соответственно

Так, в работах [24–28] для систем полимер–полимер–растворитель, включая блоксополимеры, было показано, что для большинства систем преимущественно адсорбируется полимер с большей энергией адсорбционного взаимодействия. В частности, в системе полистирол–полиметилметакрилат–трихлорэтилен преимущественно адсорбируется полиметилметакрилат [24], в системе полистирол–поливинилпиридин–толуол–поливинилпиридин [25], в системе полистирол–полиизопрен–четырёххлористый углерод – полиизопрен [26], при адсорбции диблочных сополимеров полистирол–полиметиленаксид блоки полиметиленаоксида адсорбируются предпочтительнее [27]. Аналогично нашим результатам преимущественная адсорбция ПС была установлена для системы ПС–полибутadiен–перхлорэтилен, которая также объясняется различием в энергии взаимодействия полимер–поверхность [28].

О преимущественной адсорбции ПС из смеси с ПБ, кроме представленных кинетических зависимостей (рис. 3, 4), свидетельствуют также и результаты анализа контура полосы валентных колебаний SiOH-групп аэросила с адсорбированными полимерами (рис. 2, спектр 3). Форма контура этой полосы, характеризующей результат суммарного адсорбционного взаимодействия обоих полимеров, сопоставима с полосой связанных SiOH-групп при адсорбции ПС (рис. 2, спектр 2). Незначительная адсорбция ПБ из смеси приводит к тому, что полоса 3495 см^{-1} , характеризующая его взаимодействие, слабо разрешена и находится на высокочастотном крыле полосы связанных SiOH-групп с π - \bar{e} замещенного ароматического кольца ПС.

Так как основной вклад в адсорбцию из смеси вносит ПС, рассчитанная суммарная энергия

адсорбционного взаимодействия (Q) близка по значению этой величине для бинарных растворов ПС (таблица). Незначительное уменьшение Q для смеси связано с тем, что адсорбированные макромолекулы обоих полимеров, судя по значениям доли связанных сегментов, находятся в более свернутых конформациях по сравнению с бинарными растворами и, соответственно, имеют меньшее число контактов с активными центрами адсорбента. Рассчитанные суммарные значения теплоты адсорбции из смеси (таблица) занимают промежуточное значение между теплотой адсорбции ПС и ПБ из бинарных растворов и отражают реальное адсорбционное взаимодействие в тройных системах, поскольку учитывают конформационные изменения при адсорбции обоих полимеров.

Вместе с тем, следует иметь в виду, что исследуемые полимеры ПС и ПБ неполярны и характеризуются одним механизмом адсорбционного взаимодействия. Из данных [29, 30] и выполненных нами ранее исследований [4, 5, 10] следует, что преимущественная адсорбция одного из компонентов объясняется не только энергетическими факторами (энергией и теплотой адсорбции (таблица)), но и гибкостью (жесткостью) полимерных цепей. Нами было показано, что при одной полярности и одинаковом средстве к адсорбенту предпочтительно адсорбируется более

жесткоцепной полимер. Поэтому преимущественная адсорбция ПС объясняется не только тем, что он обладает большим сродством к поверхности адсорбента (с учетом теплоты адсорбции) но и тем, что он является более жесткоцепным компонентом ($\sigma_{\text{ПС}} = 2,4 > \sigma_{\text{ПБ}} = 1,7$), адсорбция которого в термодинамическом отношении более выгодна [29, 30].

Выводы.

Проведенные адсорбционно-кинетические исследования в системе ПС–ПБ– CCl_4 –аэросил позволили установить существование процессов вытеснения и замещения макромолекул различной химической природы при установлении адсорбционного равновесия. При этом скорость процессов возрастает при большем содержании в смеси компонента, адсорбирующегося в меньшей степени (ПБ). В работе показано, что преимущественно адсорбирующимся компонентом является полимер с большими теплотой адсорбции и жесткостью полимерных цепей (ПС).

Таким образом, адсорбционные нанослои, сформированные при адсорбции из растворов смесей двух полимеров, имеют мозаичную структуру с преимущественным содержанием одного из компонентов. Такие структурные особенности – результат термодинамической несовместимости двух полимеров.

Литература

1. Lipatov Y.S., Bliznyuk V.N., Todosiychuk T.T., Chornaya V.N., Katumenu R.K., Konovalyuk V.D. // Colloid Polym. Sci. - 2006. - **284**. - P. 893 - 899.
2. Наносистемми, наноматеріали, нанотехнології / Збірник наукових праць під ред. Шпак А.П./ Том 1, вип. 1. - Київ: Академперіодика, 2003. - 328 с.
3. Lipatov Y.S. Adsorption of polymers in mixed polymer systems. Encyclopedia of surface and colloid science. - New York: Marsel Dekker, 2004. - P. 1-18.
4. Lipatov Y.S., Chornaya V.N., Todosiychuk T.T., Menzheres G.Ya., Maslak Yu.V. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects - 2007. - **299**, N 1-3. - P. 239-246.
5. Chornaya V.N., Todosiychuk T.T., Menzheres G.Ya., Lipatov Y.S., Maslak Yu.V. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects - 2008. - **318**, N 1-3. - P. 53-61.
6. Kiselev A.V., Lygin V.I. Infrared Spectra of Surface Compounds Halsted Press Wiley, New York. - 1975. - 250 p.
7. Lipatov Yu.S., Todosiychuk T.T., Chornaya V.N. // Composite Interfaces - 1994. - **2**, N 1. - P. 53- 69.
8. Curthoys G., Davidov V.Ya., Kiselev A.V., Kiselev S.A., Kuznetsov B.V. // J. Colloid Interface Sci. - 1974. - **48**, N 1. - P. 58-72.
9. Dietz E. // Makromol. Chem. - 1976. - **177**. - S. 2113-2137.
10. Чорная В.Н., Тодосийчук Т.Т., Менжерес Г.Я. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. - 2009. - **51**, № 7. - С. 1155-1164.
11. Kawaguchi M., Kawarabayashi M., Nagata N., Kato T., Yoshioka A., Takahashi A. // Macromolecules. - 1988. - **21**, N 10. - P. 1059-1062.
12. Kawaguchi M., Sakai A., Takahashi A. // Macromolecules. - 1986. - **19**, N 12. - P. 2952-2955.
13. Couzis A., Gulari E. // Macromolecules. - 1994. - **27**, N 13. - P. 3580-3588.
14. Chu B., Kubota R., Lin Y.H. // Macromolecules. - 1981. - **14**, N 2. - P. 392-395.
15. Баранов В.Г., Агранова С.А., Бресткин Ю.В. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. - 1987. - **29**, № 3. - С. 206-209.
16. Podesva J., Dybal J., Spevacek J., Stepanek P., Cernoch P. // Macromolecules. - 2001. - **34**, N 12. - P. 9023-9031.
17. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений, адсорбированных веществ. - М.: Наука, 1972. - 495с.
18. Joppien G.R. // Makromol. Chem. - 1974. - **175**, N 11. - S. 1931-1954.
19. Lipatov Y.S., Chornaya V.N., Menzheres G. Ya., Todosiychuk T.T. // J. Colloid and Interface Sci. - 2004. -

- 272, N 2. - P. 281-287.
20. *Glinn T.C., Kuzmenka D.J., Granick S.* // Phys. Rev. Lett. - 1988. - **60**, N 9. - P. 805-808.
21. *Babak V.G., Boury F.* // Colloids Surf. A. - 2004. - **243**, N 13. - P. 3580-3588.
22. *Колесов С.В., Кулиш Е.И., Сигаева Н.Н., Володина В.П., Заиков Г.Е., Монаков Ю.Б.* // Пласт. массы. - 2003. - № 4. - С. 11-15.
23. *Кулезнев В.Н., Wolf В.А., Пожарнова Н.А.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. - 2002. - **44**, № 3. - С. 512-515.
24. *Thies C.* // J. Polym. Chem. - 1966. - **70**, N 12. - P. 3783-3790.
25. *Parsonage E., Tirrell Matthew Watanabe Hiroshi, Nuzzo Ralph G.* // Macromolecules. -1991. - **24**, N 1. - P. 1987-1995.
26. *Schneider Hildegard M., Granick S., Smith S.* // Macromolecules -1994. - **27**, N 17. - P. 4714-4720.
27. *Motschmann H., Stamm M., Toprakcioglu Ch.* // Macromolecules - 1991. - **24**, N 12. - P. 3681-3688.
28. *Botham R., Thies C.* // J. Colloid and Interface Sci. - 1973. - **45**, N 3. - P. 512-520.
29. *Sintes N., Sumithra K., Straude E.* //Macromolecules -2001. - **34**, N 5. - P. 1352-1357.
30. *Kramarenko E.Yu., Winkler R.G., Khalature P.G., Khoklov A.R., Reineker P.* // J. Chem. Phys. - 1996. - **104**, № 12. - P. 4806-4814.

Поступила в редакцию 18 апреля 2013 г.

Кінетика формування нанослоїв неполярних полімерів при адсорбції із їх сумішей

В.М. Чорна, Г.Я. Менджерес, Т.Т. Тодосійчук

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Досліджена кінетика адсорбції із розчинів сумішей неполярних полімерів (полібутадієновий каучук і полістирол), які в незначній мірі відрізняються між собою значенням параметра термодинамічної гнучкості. За даними ІЧ-спектроскопії визначені адсорбційні параметри: величина адсорбції, частка зв'язаних сегментів, енергія адсорбційної взаємодії, параметр переважаючої адсорбції. Показано, що швидкість адсорбції із суміші лімітується входженням і заміщенням макромолекул різної хімічної природи, які адсорбуються в уже сформований адсорбційний шар з метою досягнення рівноважних конформацій. Встановлений взаємозв'язок між кінетичним і термодинамічним факторами, які впливають на зміну складу і структури адсорбційного шару.

Ключові слова: кінетика адсорбції, розчини сумішей полімерів, структура адсорбційних нанослоїв.

Kinetic of formation of nonpolar polymers nanolayers under adsorption from its mixtures

V.N. Chornaya, G.Ya. Mengzheres, T.T. Todosiichuk

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

Kinetic of adsorption from the solutions of nonpolar polymers mixtures (polybutadiene rubber and polystyrene) with close values of thermodynamic flexibility parameter was studied. The following adsorption parameters were determined on the base of IR-spectroscopy: adsorption, fraction of bound segment, energy of adsorption interaction, heat of adsorption, and parameter of preferential adsorption. It was shown that rate of adsorption is limited by the process of entering, embedding and replacing of adsorbing macromolecules into the already formed adsorption layer in order to achieve equilibrium conformation. Correlation between the kinetic and thermodynamic factors, which determine composition and structure of adsorbed layer during the establishing of adsorption equilibrium, was determined.

Key words: kinetic adsorption, solutions nonpolar polymers, structure of adsorbed layers during.