

УДК 541.64.:536.7.:532.73

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

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АДсорбЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Рассмотрены особенности метода ИК-спектроскопии при исследовании адсорбционного взаимодействия в растворах смесей полимеров. На примере системы триацетат целлюлозы (ТАЦ)—полибутилметакрилат (ПБМА)—хлористый метилен (CH_2Cl_2)—аэросил показаны возможности метода ИКС для получения важных адсорбционных параметров — степени заполнения поверхности адсорбента, энергии и теплоты адсорбционного взаимодействия полимер—поверхность.

Изучение адсорбционного взаимодействия полимеров, и особенно их смесей, с поверхностью твердых тел приобретает в настоящее время все большее теоретическое и практическое значение для многих областей использования полимеров (стабилизация и флоккуляция дисперсий, получение тонких покрытий, слоистых пластиков, формирование композитов и др.). Значительное число теоретических и экспериментальных работ посвящено адсорбции полимеров из растворов, структуре адсорбционных слоев и их роли в широком классе коллоидных систем. Адсорбция из смесей полимеров изучена не так широко. В этом плане настоящая работа, посвященная изложению некоторых особенностей исследования адсорбции полимерных смесей, является крайне важной и актуальной.

При изучении адсорбции из растворов и расплавов смесей полимеров используются, в основном, спектральные методы — ИК-спектроскопия [1—3], ЯМР-спектроскопия [4, 5], электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) [6], УФ-спектроскопия [7], масс-спектрометрия [8], рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) [9], которые по результатам анализа частоты и интенсивности полос в спектрах адсорбированных полимеров позволяют оценить взаимодействие полимерных компонентов смеси с твердой поверхностью или между собой.

Не менее важным для характеристики адсорбционного взаимодействия полимер—адсорбент является анализ формы контура, частоты и интегральной интенсивности полос поглощения свободных функциональных групп (гидроксильных) в ИК-спектрах адсорбентов, претерпевающих существенные изменения при адсорбции.

Определение при этом таких важных характеристик, как степень заполнения поверхности (θ), изменение смещений валентных колебаний полос поглощения гидроксильных групп адсорбентов ($\Delta\nu^{\text{OH}}$), позволяет установить взаимосвязь между величинами адсорбции и энергетическими характеристиками адсорбционных процессов.

Возможности метода спектральных исследований адсорбционных процессов значительно расширились с привлечением ИК-Фурье-спектроскопии. Высокая чувствительность и разрешающая способность современных спектрофотометров существенно усовершенствовала обработку экспериментальных данных (увеличение точности в определении максимумов очень широких полос валентных колебаний гидроксильных групп сорбентов после адсорбции полимеров), при этом значительно уменьшается масса образца, используемого при исследованиях.

В наших исследованиях [10—15] метод ИК-спектроскопии применяли при изучении адсорбции смесей полимеров: для определения концентрации полимерных компонентов при построении изотерм адсорбции; для оценки доли связанных сегментов (p) при изучении структуры адсорбционного слоя и определения степени заполнения поверхности адсорбента (θ), а также при расчете энергии и теплоты адсорбционного взаимодействия полимер—поверхность (Q) с учетом энергии парного взаимодействия сегментов адсорбированных макромолекул с функциональными группами адсорбента.

Такие исследования были проведены для ряда систем в зависимости от концентрации полиме-

ров, их соотношения в растворе [10—15], температуры [11], количества адсорбента в системе [10, 14]. В качестве объектов были изучены полимеры различной химической природы, отличающиеся между собой полярностью (функциональностью) [10—12] и гибкостью (жесткостью) полимерных цепей [13, 14].

В данной работе на примере одной из исследованных систем представлены возможности метода ИК-спектроскопии, позволяющие более обоснованно говорить о механизме адсорбционного взаимодействия в системах полимер1—полимер2—растворитель—адсорбент.

Исследована система полибутилметакрилат (ПБМА)—триацетат целлюлозы (ТАЦ)—хлористый метилен (CH_2Cl_2)—аэросил, в которой ПБМА ($M_w = 2.7 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 3.28$) и ТАЦ ($M_w = 1.3 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 1.15$) имеют одни и те же адсорбционно-активные карбонильные группы ($\text{C}=\text{O}$), обеспечивающее практически одинаковое сродство этих полимеров к поверхности адсорбента. При этом исследуемые полимеры отличаются между собой параметром термодинамической гибкости (σ): $\sigma_{\text{ПБМА}} = 2.1$, $\sigma_{\text{ТАЦ}} = 6.0$. Как показали выполненные нами ранее исследования [13, 14], гибкость полимерных цепей существенно влияет на адсорбционную активность полимеров, особенно при адсорбции из смесей.

Объектами исследования были гели аэросила с адсорбированными ПБМА и ТАЦ, полученные после отделения адсорбента от раствора [15]. Образцы отличались между собой количеством и соотношением адсорбированных полимеров и были получены при адсорбции из бинарных растворов ПБМА, ТАЦ и растворов их смесей при трех концентрациях 0.075, 0.3 и 0.6 г/100 мл и, в случае смесей полимеров, при соотношении 1:1. Соотношение адсорбент—раствор полимера (A/V) составляло 10, 20, 40 мг/мл. В качестве адсорбента использовали аэросил с удельной поверхностью 30 м²/г, рассчитанной с учетом агрегации его частиц [11]. Предварительная подготовка поверхности аэросила к проведению адсорбционных исследований описана в работе [11].

Исследованные концентрационные области включают разбавленные ($C < C^*$) и полуразбавленные ($C \geq C^*$) растворы [13].

Особое внимание уделяли подготовке гелей аэросила с адсорбированными полимерами для спектральных исследований. Поскольку адсорбция полимеров проводилась из растворов в CH_2Cl_2 , который имеет интенсивные полосы поглощения (3100—3600 см⁻¹) в области валентных колебаний

Si—OH-групп адсорбента (3100—3700 см⁻¹), образцы аэросила с адсорбированными полимерами после адсорбции были предварительно высушены в вакуумном шкафу при температуре 25 °С для удаления следов растворителя [16, 17]. При проведении спектральных исследований для более равномерного распределения образцов геля между пластинками из КВг использовали четыреххлористый углерод CCl_4 , который не имеет интенсивных собственных полос поглощения.

Из анализа литературных данных [16, 17] следует, что полоса свободных гидроксильных групп в ИК-спектрах высушенного в вакууме аэросила обычно находится при 3750 см⁻¹. При смачивании аэросила с адсорбированными полимерами четыреххлористым углеродом полоса при 3750 см⁻¹ исчезает и появляется полоса при 3660 см⁻¹ как результат взаимодействия гидроксильных групп аэросила с растворителем CCl_4 , которую многие авторы [16, 17] относят к свободным SiOH-группам. В наших исследованиях полоса при 3660 см⁻¹ также была отнесена к свободным SiOH-группам и использовалась как реперная для определения степени заполнения поверхности.

В настоящей работе при анализе адсорбционных результатов, полученных для бинарных и тройных растворов методом ИК-спектроскопии, мы рассматриваем только область валентных колебаний гидроксильных групп адсорбента (3100—3700 см⁻¹), по смещению частоты полосы поглощения которых при переходе от свободных к связанным SiOH-группам ($\Delta\nu_{\text{OH}}$) были определены важные адсорбционные характеристики — степень заполнения поверхности адсорбента и энергия адсорбционного взаимодействия полимер—адсорбент.

ИК-спектры регистрировали с применением Фурье-спектрометра Nectus-477 фирмы Nicolet (США) с разрешающей способностью 4 см⁻¹ (для накопления сигнала выбран режим 1024 скана) и спектрометр Specord-75 IR фирмы Carl-Zeiss (Германия) с коэффициентом усиления 3, ширина щели 3, время записи 11 мин/лист. Для подтверждения воспроизводимости результатов для каждого образца проводили по три измерения. Погрешность измерений составляла не более $\pm 4\%$.

На рис. 1 приведены ИК-спектры гелей аэросила в области валентных колебаний SiOH-групп после адсорбции из бинарных растворов ТАЦ (кривые 1—4) и ПБМА (кривые 5,6), а также из растворов их смесей (кривая 7). Как видно из представленных спектров, в области (3200—3500 см⁻¹) появляется широкая интенсивная полоса валентных колебаний связанных SiOH-групп, свидетель-

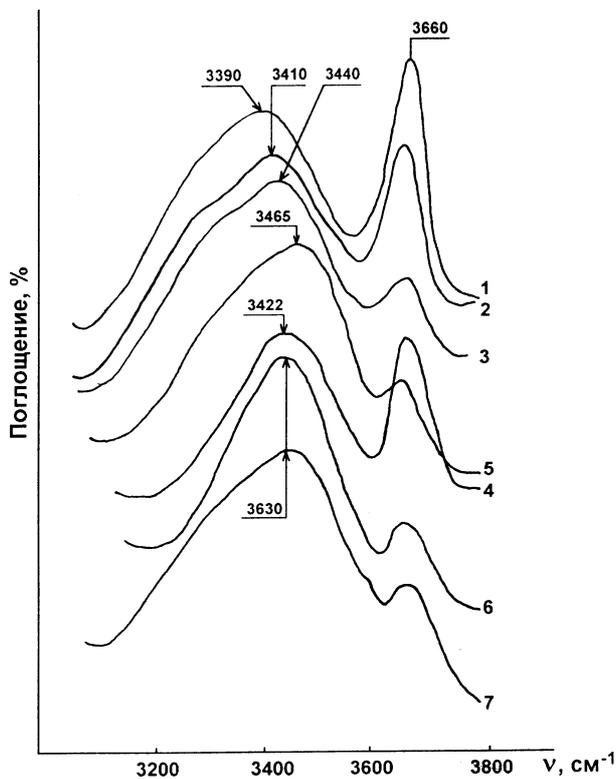


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров гелей аэросила после адсорбции ТАЦ (1–4), ПБМА (5, 6) и их смесей (7) в интервале валентного поглощения SiOH-групп. Концентрация бинарных растворов: спектры 1, 2, 4 — 0,075 г/100 мл; 3, 5, 6 — 0,6 г/100 мл. Концентрация в смеси при равном соотношении компонентов составляет 0,6 г/100 мл (7).

ствующая об образовании водородной связи между карбонильными группами полимеров и гидроксильными группами аэросила, для которой характерно сильное смещение полосы свободных SiOH-групп в сторону меньших частот (3390–3465 см^{-1}), что и следует из представленных на рис. 1 ИК-спектров. При этом наблюдается существенное увеличение интегральной интенсивности связанных полос SiOH-групп и их полуширины.

Доля гидроксильных групп аэросила, связанных с макромолекулами ТАЦ и ПБМА, определялась из следующих уравнений:

для бинарных растворов —

$$\theta_{\text{ТАЦ}} = S_{\text{ТАЦ}} / S_{\text{ОН},3660} + S_{\text{ТАЦ}}; \quad (1)$$

$$\theta_{\text{ПБМА}} = S_{\text{ПБМА}} / S_{\text{ОН},3660} + S_{\text{ПБМА}}; \quad (2)$$

для тройных растворов —

$$\theta_{(\text{ТАЦ}+\text{ПБМА})} = S_{\text{ТАЦ}} + S_{\text{ПБМА}} / S_{\text{ОН},3660} + (S_{\text{ТАЦ}} + S_{\text{ПБМА}}), \quad (3)$$

где $S_{\text{ОН},3660}$, $S_{\text{ТАЦ}}$, $S_{\text{ПБМА}}$ — относительные интегральные интенсивности, пропорциональные соответственно: $S_{\text{ОН},3660}$ — количеству свободных гидроксильных групп; $S_{\text{ТАЦ}}$ — количеству гидроксильных групп, связанных с карбоксильными группами ТАЦ; $S_{\text{ПБМА}}$ — количеству гидроксильных групп, связанных с карбоксильными группами ПБМА.

Интегральные интенсивности определялись путем перестройки контуров соответствующих полос пропускания в шкалу оптических плотностей с последующим интегрированием контура.

Из представленного рисунка видно, что полосы поглощения связанных OH-групп адсорбента при адсорбции ТАЦ и ПБМА из бинарных растворов либо совпадают, либо отличаются незначительно (20–30 см^{-1}) (табл. 1), что свидетельствует о близких значениях энергии адсорбционного взаимодействия исследованных полимеров с поверхностью аэросила и связано с одинаковой природой их активных центров.

При адсорбции из тройных растворов нет разделения полос для ТАЦ и ПБМА, реализуется общий контур ИК-полос связанных гидроксильных групп, характеризующий суммарное взаимодействие обоих полимеров с SiOH-группами аэросила. Определить вклад каждого полимера в адсорбционное взаимодействие с помощью графического разделения общего сложного контура полосы связанных SiOH-групп методически не представляется возможным. Поэтому для оценки степени заполнения поверхности (θ) при адсорбции из тройных растворов определяли суммарную интегральную интенсивность общей ИК-полосы связанных SiOH-групп по уравнению (3). Результаты представлены в табл. 1, 2.

Как видно из представленных данных, параметр θ зависит от концентрации полимеров в растворе. Анализ ИК-спектров гелей с адсорбированными из разбавленных растворов ($C < C^*$) полимерами (рис. 1, кривые 1, 2, 4) показал, что полоса свободных SiOH-групп аэросила достаточно интенсивна, что свидетельствует о незначительной степени заполнения поверхности адсорбента, несмотря на плоские конформации адсорбированных макромолекул при $C < C^*$ [3]. При этом максимальная занятость поверхности адсорбированными макромолекулами как ПБМА, так и ТАЦ в области разбавленных растворов наблюдается при наименьшем соотношении адсорбент—раствор (10 мг/мл) (табл. 1).

С увеличением концентрации раствора до $C \geq C^*$ (рис. 1, кривые 3, 5, 6) степень заполнения

Т а б л и ц а 1

Положение полос связанных SiOH-групп аэросила (ν , см^{-1}), смещение связанных SiOH-групп ($\Delta\nu$, см^{-1}) относительно свободной полосы в вакууме (3750 см^{-1}), среднее значение энергии адсорбционного взаимодействия (Q , кДж/моль), степень заполнения поверхности (θ) для бинарных растворов при разных концентрационных режимах и количествах адсорбента

Концентрация поли-меров, г/100 мл	Соотношение адсорбент/раствор, мг/мл	Триацетат целлюлозы				Полибутилметакрилат			
		ν	$\Delta\nu$	Q^*	θ	ν	$\Delta\nu$	Q^*	θ
0.075	10	3410	340	24.9	0.77	3422	328	24.3	0.75
	20	3392	358	25.7	0.75	3419	331	24.5	0.74
	40	3390	360	25.8	0.71	3393	357	25.6	0.71
0.3	10	3448	302	23.0	0.94	3428	322	23.9	0.93
	20	3420	330	24.4	0.91	3420	330	24.4	0.91
	40	3390	360	25.8	0.92	3410	350	25.3	0.84
0.6	10	3465	285	22.0	0.98	3432	318	23.6	0.97
	20	3460	290	22.4	0.94	3430	320	23.9	0.91
	40	3438	310	23.4	-0.93	3428	322	24.1	0.90

* Расчет энергии адсорбированного взаимодействия выполнен по положению основного максимума полосы связанных SiOH-групп.

поверхности увеличивается, что связано с адсорбцией не только отдельных макромолекул, но и макромолекулярных кластеров [5]. Как следствие наблюдается рост интенсивности широкой полосы связанных гидроксильных групп и уменьшение интенсивности полосы поглощения свободных гидроксильных групп (3660 см^{-1}). При наибольшем из исследованных соотношений адсорбент—раствор (40 мг/мл) наблюдается минимальная степень заполнения поверхности — число свободных активных центров максимално.

При адсорбции из смеси степень заполнения поверхности адсорбента значительно больше, чем при адсорбции из бинарных растворов для всех соотношений адсорбент—раствор, что объясняется адсорбцией из смеси обоих полимеров ($\theta_{\text{см}} > \theta_{\text{бинарный р-р}}$). Полученные ранее адсорбционные данные для системы ПБМА—ТАЦ— CH_2Cl_2 [15] и представленные в табл. 2 данные о степени заполнения поверхности (в зависимости от режима раствора и количества адсорбента в системе) свидетельствуют о мозаичной структуре адсорбционного слоя, сформированного по-

лимерами различной химической природы.

Анализ частоты и интенсивности полос поглощения в спектрах адсорбированных полимеров, а также формы контура, частоты и интегральной интенсивности полос поглощения свобод-

Т а б л и ц а 2

Положение полос связанных SiOH-групп аэросила (ν , см^{-1}), смещение связанных SiOH-групп ($\Delta\nu$, см^{-1}) относительно свободной полосы в вакууме (3750 см^{-1}), среднее суммарное значение энергии адсорбционного взаимодействия ($Q_{\text{см}}$, кДж/моль), суммарная степень заполнения поверхности ($\theta_{\text{см}}$) для тройных растворов при разных концентрационных режимах и количествах адсорбента

Система	Концентрация полимеров в растворах их смесей, г/100 мл	Соотношение адсорбент/раствор, мг/мл	ТАЦ + ПБМА			
			ν	$\Delta\nu$	$Q^*_{\text{см}}$	$\theta_{\text{см}}$
I	0.075 ± 0.075	10	3428	322	24.0	0.85
		20	3418	332	24.5	0.80
		40	3400	350	25.3	0.77
II	0.3 ± 0.3	10	3428	316	23.7	0.97
		20	3425	325	23.8	0.95
		40	3420	330	24.4	0.93
III	0.6 ± 0.6	10	3432	318	23.8	0.99
		20	3430	320	23.9	0.98
		40	3428	322	24.0	0.95

ных и связанных гидроксильных групп в ИК-спектрах адсорбента позволяет оценить энергию взаимодействия полимер—адсорбент для исследованных систем.

Как было сказано выше, адсорбционное взаимодействие как ПБМА, так и ТАЦ с активными центрами адсорбента происходит с образованием водородной связи между С=О-группами полимеров и ОН-группами аэросила. В этом плане основной и важной задачей в ИК-спектроскопических исследованиях является установление взаимосвязи между смещением частоты в ИК-спектрах (параметр $\Delta\nu_{\text{ОН}}$) и энергией водородной связи [18]. Определение параметра $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ при исследовании процессов адсорбции имеет не только экспериментальное, но и теоретическое значение. Свободные гидроксильные группы аэросилов, при некоторых допущениях, рассматриваются как линейные двухатомные осцилляторы. Изменение положения полосы поглощения их колебаний прямо указывает на возмущение их адсорбирующимися макромолекулами, а величина соответствующего смещения будет зависеть от энергии взаимодействия гидроксильных групп адсорбентов с активными центрами полимеров. Величину смещения связанных полос поглощения гидроксильных групп определяли относительно положения полосы свободных гидроксильных групп, проявляющейся при высоких степенях дегидратации поверхности аэросила (полоса при 3750 см^{-1}).

Положение максимумов полос, связанных в результате адсорбции гидроксильных групп адсорбента, и величины смещений (параметр $\Delta\nu_{\text{ОН}}$) для бинарных и тройных систем приведены в табл. 1, 2. Из представленных данных видно, что наибольшее смещение полос наблюдается при адсорбции ПБМА и ТАЦ из разбавленных растворов при наибольшем количестве адсорбента в системе. Можно предположить, что именно при таком соотношении адсорбент—раствор (40 мг/мл) и концентрациях 0.075 и 0.3 г/100 мл реализуются наиболее выгодные в энергетическом отношении состояния адсорбционной системы.

При адсорбции из тройных растворов изменение параметра $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ меньше ($320\text{—}350 \text{ см}^{-1}$), чем в случае бинарных растворов ($290\text{—}360 \text{ см}^{-1}$), что может быть связано с меньшей адсорбционной активностью каждого из компонентов смеси, по сравнению с адсорбцией из бинарных растворов [15].

Имеющиеся в литературе данные по зависимости параметра $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ от расстояния между взаимодействующими активными центрами при обра-

зовании водородных связей [18—20] позволяют предположить, что величины смещений полос поглощения, полученные в нашей работе, соответствуют наименьшему расстоянию между взаимодействующими центрами, которое изменяется в пределах $2.69\text{—}2.7 \text{ \AA}$. Согласно существующим теориям [18], такое адсорбционное взаимодействие можно объяснить (следует связывать с) образованием слабых водородных связей, для которых характерны большие равновесные длины связей (расстояния между равновесными атомами от 2.7 \AA и больше), малые энергии ($20\text{—}25 \text{ кДж/моль}$) и небольшие смещения частот ($\Delta\nu_{\text{ОН}}$ от 100 до 400 см^{-1}).

Параметр $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ многими авторами [18—20] был использован для определения энергии адсорбционного взаимодействия (Q , кДж/моль). В работе [19] была установлена пропорциональная зависимость между величинами Q и $\Delta\nu_{\text{ОН}}$, согласно уравнению Бэджера—Боуэра. Однако это уравнение оказалось не универсальным, так как его можно применять только для ограниченного числа систем [20].

Важные исследования в этом направлении приведены в работах А.В. Киселева [21, 22], в которых установлена взаимосвязь между экспериментально определенной калориметрическим методом теплотой адсорбции низкомолекулярных органических соединений на кремнеземе и смещением полос в ИК-спектре, обусловленным адсорбционным взаимодействием между функциональными группами органических соединений и гидроксильными группами на поверхности адсорбента. Предложенное А.В. Киселевым уравнение [21] для расчета энергии адсорбционного взаимодействия по данным ИК-спектроскопии было модифицировано Е. Dietz [16] для расчета энергии образования связей при адсорбции ряда полимеров на кремнеземе:

$$Q = 4.18 [-1.6 + 0.41(\Delta\nu_{\text{ОН}})^{0.5}], \quad (4)$$

где Q — энергия парного взаимодействия сегментов адсорбированных макромолекул и SiOH-групп аэросила, кДж/моль; $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ — смещение полос в ИК-спектрах при переходе от свободных к связанным SiOH-группам.

В проведенных нами ранее [12—14] исследованиях и в настоящей работе это уравнение используется для определения энергии адсорбционного взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью аэросила при адсорбции из бинарных растворов.

Для смесей полимеров оценить отдельно энергию адсорбционного взаимодействия каждого из полимерных компонентов при их адсорбции не удалось, что объясняется одинаковыми функциональными группами ПБМА и ТАЦ (C=O), определяющими их сродство к поверхности адсорбента. Для тройных систем была получена широкая интенсивная полоса в области 3100—3500 см⁻¹, которая относится к связанным SiOH-группам, как результат суммарного адсорбционного взаимодействия ПБМА и ТАЦ. В этом случае уравнение (4) можно записать как

$$Q_{\text{см}} = 4.18[-1.6 + 0.41(\Delta\nu_{\text{ОН(ТАЦ+ПБМА)}})^{0.5}], \quad (5)$$

где $Q_{\text{см}}$ — суммарная энергия взаимодействия адсорбированных макромолекул ТАЦ и ПБМА с функциональными группами аэросила, кДж/моль; $\Delta\nu_{\text{ОН(ТАЦ+ПБМА)}}$ — смещение полос в ИК-спектрах, обусловленное адсорбцией обоих полимеров при переходе от свободных к связанным SiOH-группам адсорбента, см⁻¹.

Раздельно адсорбционное взаимодействие каждого из полимерных компонентов с поверхностью адсорбента при адсорбции из смеси нам удалось зарегистрировать для системы ПБМА—ПС—ССl₄—аэросил [10, 11]. Полученные для этой системы ИК-спектры аэросила с адсорбированными полимерами показали четкое разделение полосы связанных SiOH-групп на две составляющие, которые характеризуют взаимодействие каждого полимера с адсорбентом. Полоса связанных OH-групп при 3506 см⁻¹ характеризует взаимодействие ПС, а полоса при 3750 см⁻¹ — взаимодействие ПБМА. Полученное разделение контуров полос, характеризующее взаимодействие каждого из полимеров с поверхностью аэросила, объясняется различной адсорбционной активностью их функциональных групп и, как следствие, различным сродством к поверхности адсорбента, что подтверждается значениями энергии адсорбционного взаимодействия. Значение энергии образования связей между свободными SiOH-группами аэросила и C=O группами ПБМА находится в пределах 24.0—25.0 кДж/моль, что соответствует энергии водородной связи. Адсорбция ПС определяется дисперсионными связями, возникающими при взаимодействии π - \bar{e} ароматического кольца со свободными SiOH-группами аэросила, и характеризуется более низкой энергией (15—16 кДж/моль).

Рассчитанные в настоящей работе по формуле (4) значения энергии адсорбционного взаимодействия для ПБМА и ТАЦ (табл. 1) находятся в пре-

делах 22.0—25.8 кДж/моль, что соответствует энергии водородной связи [18]. Как видно из табл. 1, представленные значения энергии адсорбционного взаимодействия незначительно изменяются при увеличении концентрации раствора и количества адсорбента в системе, что может зависеть от конформации адсорбированных молекул и механизма адсорбции [12], а также от взаимодействия адсорбированных макромолекул в адсорбционном слое.

Представляет интерес также сравнение контура полос валентных колебаний, связанных в результате адсорбции ПБМА и ТАЦ из бинарных растворов SiOH-групп аэросила в области 3100—3600 см⁻¹. Несмотря на то, что исследуемые нами полимеры имеют одну природу адсорбционного взаимодействия и характеризуются сопоставимыми значениями энергии адсорбционного взаимодействия (если брать расчет Q по максимуму полосы) (табл. 1), контуры полос валентных колебаний SiOH-групп с адсорбированными ТАЦ и ПБМА существенно отличаются (рис. 2). В случае ПБМА контур полос симметричный с незначительной асимметрией за счет расширения низкочастотного крыла при увеличении концентрации растворов исследуемых полимеров. В то же время при адсорбции ТАЦ контур полосы связанных гидроксильных групп сильно размыт, значительно уширен с четко выраженной асимметрией в низкочастотном крыле полосы. Кроме того, полуширина полосы связанных гидроксильных групп при адсорбции ТАЦ (290—320 см⁻¹) больше, чем при адсорбции ПБМА (250—260 см⁻¹). Проводя корреляцию между энергией адсорбционного взаимодействия и изменением интегральной интенсивности полос в результате образования водородных связей [18, 20], можно предположить, что при адсорбции ТАЦ реализуются энергетически неравноценные адсорбционные (водородные) связи. Поэтому разложение сложного контура полос валентных колебаний связанных гидроксильных групп на составляющие позволяет более детально объяснить механизм образования адсорбционных связей ТАЦ с поверхностью адсорбента.

Разложение контура полос связанных SiOH-групп на составляющие с определением их положения в ИК-спектре проводили, используя методику, предложенную в работах [23—25]. Для этого методом графического дифференцирования была представлена зависимость второй производной оптической плотности от частоты колебаний, что позволило определить число компонент, вносящих

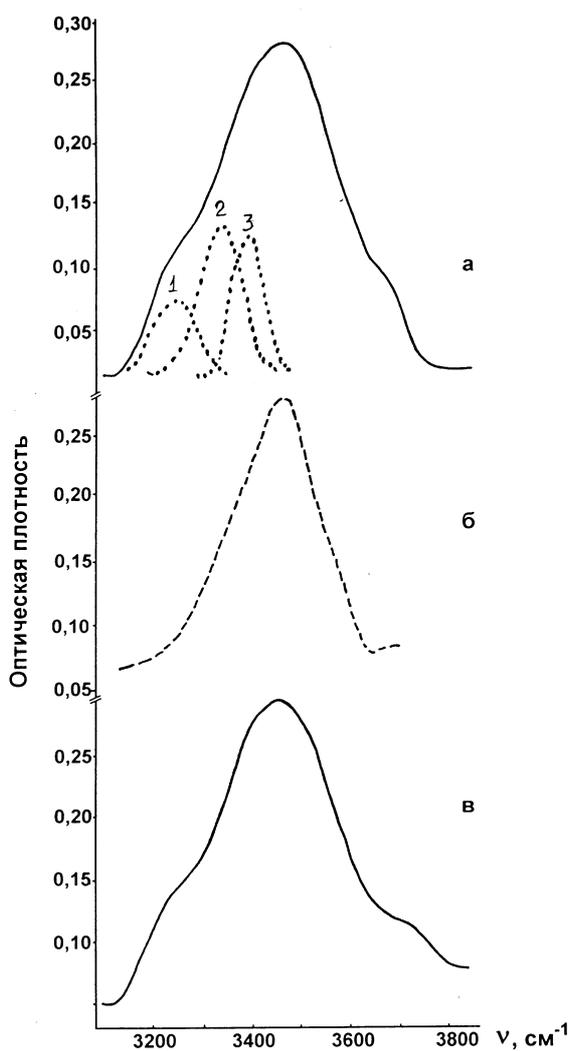


Рис. 2. Форма контуров полос связанных гидроксильных групп аэросила после адсорбции ТАЦ (а), ПБМА (б) и их смесей (в). а-в — Экспериментальные полосы; 1-3 — дифференциальные кривые: 1 — 3250, 2 — 3325, 3 — 3375 см^{-1} .

вклад в основную полосу спектра, и их положение на шкале волновых чисел. Вклад каждой компоненты аппроксимировали гауссовой функцией. Такой анализ ИК-спектров позволяет выделить с достаточной достоверностью в низкочастотном крыле связанных при адсорбции ТАЦ SiOH-групп, по меньшей мере, три полосы (рис. 2): 3250, 3325 и 3375 см^{-1} . В этом случае параметр $\Delta\nu_{\text{OH}}$ имеет значение соответственно 500, 425 и 337 см^{-1} , что соответствует энергии адсорбционного взаимодействия 29—31 кДж/моль. Принимая интегральную интенсивность суммарной полосы за 100 %, из отношения площади компонентного пика к площади интегральной полосы определили процент фун-

кциональных групп, участвующих в адсорбционном взаимодействии, что составило около 30 % от общей площади суммарной кривой.

Различие в форме полос в области валентных колебаний связанных SiOH-групп для ПБМА и ТАЦ прежде всего объясняется различной химической природой и гибкостью их полимерных цепей. Наличие существенной асимметрии исследуемых полос следует связывать с большим набором конформаций адсорбированных макромолекул жесткоцепного полимера (ТАЦ) по сравнению с макромолекулами гибкого ПБМА. Реализация устойчивых конформаций с большей энергией адсорбционного взаимодействия (31 кДж/моль), по-видимому, осуществляется за счет взаимодействия всех трех функциональных карбонильных групп ТАЦ с активными центрами адсорбента.

Анализ контура и положения полос связанных SiOH-групп аэросила при адсорбции смесей ТАЦ + ПБМА показал, что при адсорбции из смеси наблюдается общая полоса, контур которой по форме соответствует контуру полосы ТАЦ (табл. 2, рис. 2), подтверждая преимущественную адсорбцию жесткоцепного полимерного компонента, что приводит при адсорбции из смесей к обогащению адсорбционных слоев макромолекулами ТАЦ. Поскольку при адсорбции из смеси наблюдается размытый асимметричный контур полосы поглощения связанных гидроксильных групп адсорбента, естественно предположить, что и в этом случае возможна реализация таких же устойчивых в энергетическом отношении конформаций, как и при адсорбции ТАЦ из бинарных растворов.

Анализ многочисленных литературных данных [1-3, 20, 24, 25] и представленные в настоящей работе экспериментальные результаты, свидетельствуют о том, что метод ИК-спектроскопии является универсальным для изучения адсорбции из бинарных и, в особенности, из растворов смесей полимеров. Универсальность заключается в том, что объектами исследования могут быть как растворы, так и гели адсорбента с адсорбированными полимерами.

Из анализа ИК-спектров, полученных для бинарных систем полимер—растворитель и тройных полимер1—полимер2—растворитель, можно получить информацию о процессах взаимодействия полимерных молекул не только с поверхностью адсорбента, но и с молекулами растворителя [20], что очень важно при обсуждении адсорбционных результатов.

Структуру адсорбционного слоя можно установить, изучив ИК-спектры гелей аэросилов как в

области валентных колебаний SiOH-групп, так и в области поглощения функциональных групп адсорбированных полимеров, что дает возможность определить один из основных адсорбционных параметров, характеризующий конформации адсорбированных макромолекул, — долю связанных сегментов.

Рассмотренные в настоящей работе параметры — степень заполнения поверхности, смещение частот при переходе от свободных к связанным SiOH-группам, энергия адсорбционного взаимодействия, а также разложение на составляющие контура полос валентных колебаний SiOH-групп крайне важны для объяснения механизма формирования адсорбционных связей полимер—твердая поверхность.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто особливості методу ІЧ-спектроскопії при дослідженні адсорбційної взаємодії в розчинах сумішей полімерів. На прикладі системи триацетат целюлози (ТАЦ)—полібутилметакрилат (ПБМА)—метиленхлорид (CH_2Cl_2)—аеросил показано можливості методу ІЧС для одержання важливих адсорбційних параметрів — ступеня заповнення поверхні адсорбенту, енергії і теплоти адсорбційної взаємодії полімер—поверхня.

SUMMARY. Features of IR-spectroscopy for investigation of adsorption interaction in solutions of polymer mixtures are considered. On the example of triacetate cellulose (ТАЦ)—polybutylmetacrylate (ПБМА)—methylene chloride (CH_2Cl_2)—aerosil system the capabilities of IR-spectroscopy method for obtaining of the important adsorption parameters — surface coverage, energy and heat of polymer—surface adsorption interaction are shown.

1. *Mielczarski J.A.* // Encyclopedia of Surface and Colloid Science. -Marcel Dekker, Inc. -2002. -P. 2514—2527.
2. *Jiang C., Li H., Tripp C.P.* // Appl. Spectrosc. -2003. -**57**, № 11. -P. 1419—1424.
3. *Cohen Stuart M.A., Cosgrove T., Vincent B.* // Adv. Colloid Interface Sci. -1986. -**24**. -P. 143—239.

4. *Nelson A., Jack K., Cosgrove T., Kozak D.* // Langmuir. -2002. -**18**, № 7. -P. 2750—2755.
5. *Chornaya V., Todosijchuk T., Lipatov Yu.* // J. Colloid Interface Sci. -1998. -**198**. -P. 201—208.
6. *Shimada S., Watanabe T.* // Polymer: The Internat. J. for the Science and Technol. of Polymers (including Polymer Communications). -1998. -**39**, № 8—9. -P. 1711—1717.
7. *Prause S., Spange S.* // J. Phys. Chem. B. -2004. -**108**, № 18. -P. 5734—5741.
8. *Rattana A., Abel M.-L., Watts J.F.* // Int. J. Adhes. and Adhes. -2006. -**26**, № 12. -P. 28—39.
9. *Choi Jeeyoung, Rubner M.F.* // J. Macromol. Sci. A. -2001. -**38**, № 12. -P. 1191—1206.
10. *Lipatov Yu., Todosijchuk T., Chornaya V., Menzheres G.* // J. Colloid Interface Sci. -2002. -**246**. -P. 29—33.
11. *Chornaya V., Lipatov Yu., Todosijchuk T., Menzheres G.* // Ibid. -2002. -**255**. -P. 36—43.
12. *Lipatov Yu., Chornaya V., Menzheres G., Todosijchuk T.* // Ibid. -2004. -**272**. -P. 281—287.
13. *Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T., Menzheres G.* // Ibid. -2006. -**294**. -P. 273—280.
14. *Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T. et al.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2007. -**299**. -P. 239—246.
15. *Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T., Menzheres G.* // Ibid. -2008. -**318**. -P. 53—61.
16. *Dietz E.* // Makromol. Chem. -1976. -**177**. -S. 2113—2137.
17. *Jorpien G.R.* // Ibid. -1974. -**175**. -S. 1931—1954.
18. *Водородная связь* / Под ред. Н.Д. Соколова. -М.: Наука, 1981.
19. *Водородная связь* / Под ред. Н.Д. Соколова, В.М. Чулановского. -М.: Наука, 1964.
20. *Дехант И., Данц Р., Киммер В.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. -М.: Химия, 1976.
21. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений адсорбированных веществ. -М.: Наука, 1972.
22. *Curthoys G., Davidov V.Ya., Kiselev A.V., et al.* // J. Colloid Interface Sci. -1974. -**48**, № 1. -P. 58—72.
23. *Молекулярная спектроскопия* / Под ред. М.В. Тонкова. -Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1981.
24. *Фельдштейн М.М., Лебедева Т.Л., Шандрюк Г.А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1999. -**41**, № 8. -С. 1331—1340.
25. *Lebedeva T.L., Zoubarev E.R., Rogovoi V.N., Talrozer R.V.* // Macromolecules. -1998. -**31**, № 11. -P. 3081—3087.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 27.03.2008