

УДК 541(64+183):544.723.3

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

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ В БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

По результатам адсорбционных исследований для бинарных и тройных растворов полибутилметакрилата (ПБМА) и триацетата целлюлозы (ТАЦ) – полимеров с близкой полярностью, но различной термодинамической гибкостью, рассчитаны теплота адсорбции и доля связанных сегментов, определяющие кинетику формирования адсорбционного слоя, в зависимости от концентрации полимера и соотношения адсорбент—раствор. Показано, что процессы десорбции в бинарных и тройных растворах существенно зависят от гибкости полимерных цепей, концентрации полимеров в исходных растворах и количества адсорбента: скорость и степень десорбции возрастают с ростом концентрации растворов и уменьшаются при увеличении количества адсорбента. Установлена антибатная зависимость между степенью десорбции и долей связанных сегментов, а также с теплотой адсорбции.

ВВЕДЕНИЕ. Исследование процессов адсорбции и десорбции макромолекул на границе раздела твердое тело—жидкость представляет большой интерес с практической точки зрения. Знание закономерностей этих явлений позволяет целенаправленно регулировать процесс очистки (разделения, сепарации) полимерных смесей [1, 2], осуществлять разного рода модификации полимеров с целью изменения их адгезионных свойств [3], влиять на совместимость компонентов полимерных смесей [4].

Вместе с тем работы в этой области немногочисленны. В литературе практически отсутствуют данные по изучению кинетики десорбции для растворов смесей полимеров. В частности, нет работ о зависимости этих процессов от термодинамической гибкости полимерных цепей и количества твердой фазы в адсорбционной системе. В то же время с целью улучшения механических, адгезионных и вязкоупругих характеристик полимерных материалов на основе жесткоцепных полимеров производится их модификация путем введения гибкоцепных компонентов [5—7]. Кроме того, изменением количества адсорбента (A , мг) по отношению к объему раствора (V , мл) можно регулировать процессы стабилизации и флокуляции коллоидных дисперсий полимерными смесями [8, 9].

В связи с этим настоящая работа, посвященная анализу адсорбционно–десорбционных процессов в растворах смесей полимеров, является актуальной как с научной, так и практической точек зрения.

Цель работы — изучение влияния соотношения адсорбент—раствор (A/V) на кинетику форми-

рования адсорбционного слоя и на процессы десорбции для растворов смесей полимеров, отличающихся гибкостью цепей. Установление взаимосвязи между адсорбционными характеристиками и процессами десорбции в таких системах позволит получить информацию о прочности связи каждого компонента смеси с поверхностью адсорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объектами исследования были бинарные растворы ПБМА ($M_w=2.7 \cdot 10^5$, $M_w/M_n=3.28$) и ТАЦ ($M_w=1.3 \cdot 10^5$, $M_w/M_n=1.15$), а также растворы их смесей в метилхлориде (CH_2Cl_2). Оба полимера имеют одни и те же адсорбционно-активные карбонильные группы ($C=O$), обеспечивающие практически одинаковое их сродство к поверхности использованного адсорбента. При этом исследуемые полимеры отличаются параметрами их термодинамической гибкости (жесткости) σ . Для гибкоцепного ПБМА $\sigma=2.1$, для жесткоцепного ТАЦ $\sigma=6.0$ [10].

Выполненные нами ранее исследования адсорбции и десорбции в бинарных и тройных растворах этих полимеров [11, 12] показали, что гибкость полимерных цепей существенно сказывается на их адсорбционной активности, особенно для растворов смесей полимеров.

В качестве образцов при изучении десорбции использовали гели аэросила с адсорбированными ПБМА и ТАЦ, полученные после проведения адсорбционно-кинетических экспериментов для растворов разных концентраций при разном количестве адсорбента в системе A/V (10, 20, 40 мг/мл) [13, 14]. Были изучены гели адсорбента после адсорбции из бинарных растворов при трех концен-

трациях (0.075, 0.3 и 0.6 г/100 мл) и из тройных растворов при равном соотношении компонентов ТАЦ : ПБМА=1:1 (система I — 0.075:0.075; система II — 0.3:0.3 и система III — 0.6:0.6 г/100 мл). Исследованные концентрации включают разбавленные ($c < c^*$) и полуразбавленные ($c \geq c^*$) области [14] (c^* — концентрация перекрывания макромолекулярных клубков).

Исследование кинетики десорбции проводили на образцах гелей адсорбента, высушенных после адсорбции, при добавлении в ампулы с образцами чистого метилхлорида с сохранением соотношений адсорбент/раствор (A/V) 10, 20 и 40 мг/мл в том же временном интервале, что и при изучении кинетики адсорбции [13, 14]. После установленного времени десорбции (5, 10—600 мин) ампулы вскрывали и по изменению концентрации растворов оценивали степень десорбции (α , %). Методика определения концентрации описана в работе [13].

Изменение структуры адсорбционного слоя в процессе адсорбции оценивали по доле связанных сегментов p , которую определяли по методике [15], на образцах гелей аэросила с адсорбированными полимерами (после центрифугирования) [14].

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометрах Necsus-477 с Фурье-преобразованием фирмы Nikonet (США) и Specord IR-75 фирмы Carl-Zeiss (Германия). Для подтверждения воспроизводимости результатов для каждой концентрации проводили по три измерения. Погрешность измерения концентрации, величин Q и p составляла не более $\pm 5\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Современные представления о процессах установления адсорбционного равновесия, которые следуют из кинетических исследований [16], основываются на том, что на начальных стадиях адсорбции полимерные цепи мгновенно диффундируют из раствора на поверхность адсорбента с целью занять свободные активные центры. Затем происходит более медленный процесс формирования структуры адсорбционного слоя путем проникновения полимерных цепей через уже сформированный слой [16].

Более подробную информацию о процессе заполнения поверхности адсорбента на начальном этапе и об изменении во времени конформации адсорбированных макромолекул можно получить, исследуя кинетику изменения доли связанных сегментов p .

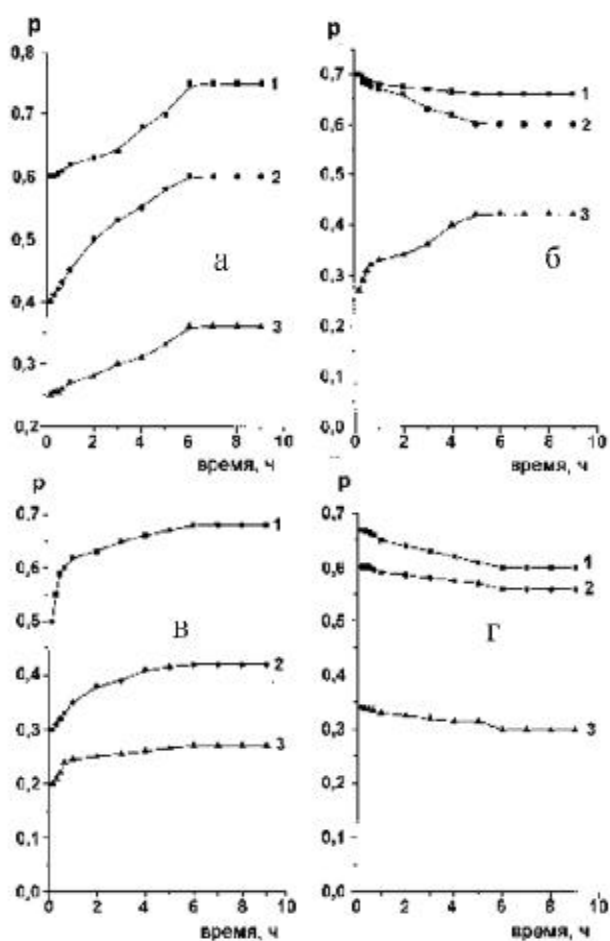


Рис. 1. Зависимости доли связанных сегментов ПБМА (а, в) и ТАЦ (б, г) от времени для бинарных (а, б) и тройных (в, г) растворов при концентрациях 0.075 (1); 0.3 (2); 0.6 г/100 мл (3) и соотношении A/V 10 мг/мл.

На рис. 1, а–г представлены зависимости доли связанных сегментов ПБМА (а, в) и ТАЦ (б, г) от времени при адсорбции для бинарных (а, б) и тройных (в, г) растворов и концентрации 0.075 (1), 0.3 (2) и 0.6 г/100 мл (3) и соотношении $A/V = 10$ мг/мл. Такие же зависимости были получены нами и при соотношениях A/V 20 и 40 мг/мл [14]. Приведенные данные свидетельствуют о том, что для всех концентраций как ПБМА, так и ТАЦ при данном соотношении адсорбент—раствор в процессе установления адсорбционного равновесия конформации адсорбированных макромолекул существенно изменяются.

Для разбавленных ($c < c^*$) бинарных и тройных растворов значение доли связанных сегментов p жесткоцепного ТАЦ и гибкоцепного ПБМА

находятся в пределах 0.7—0.9, что характерно для плоских конформаций.

При повышении концентрации до $c \geq c^*$ наблюдается существенное уменьшение доли связанных сегментов до $p = 0.3—0.2$ (рис. 1, кривая 3), что свидетельствует о незначительном числе контактов адсорбированных макромолекул с поверхностью, когда адсорбционный слой формируется из макромолекул и макромолекулярных кластеров [4].

При этом на формирование адсорбционного слоя в процессе установления равновесия существенное влияние оказывает гибкость полимерной цепи. Для гибкоцепного ПБМА как для бинарных (рис. 1, а, б), так и тройных растворов (рис. 1, в, г) значение p незначительно увеличивается во времени, что свидетельствует о росте числа контактов сегмент—поверхность на одну цепь и формировании более развернутых конформаций. В случае жесткоцепного ТАЦ для разбавленных и полуразбавленных растворов (кривые 1, 2 — для бинарных, 1, 3 — для тройных растворов) в процессе установления адсорбционного равновесия доля связанных сегментов p уменьшается, что связано с сокращением числа связей сегмент—поверхность.

Хорошо известно [8, 11, 12], что количество адсорбента в системе (эффект A/V) существенно влияет на изменение адсорбционно-десорбционных параметров (теплоту адсорбции, долю связанных сегментов, степень десорбции).

На рис. 2 представлены зависимости равновесных значений доли связанных сегментов ($t = 600$ мин) от соотношения адсорбент—раствор. Как видно, с увеличением количества адсорбента, а, следовательно, и с ростом числа адсорбционно-активных центров значение доли связанных сегментов при всех исследованных концентрациях несколько увеличивается как для жесткоцепного, так и для гибкоцепного компонента, что связано с образованием дополнительного числа связей сегмент—поверхность [17].

Максимальное значение доли связанных сегментов ($p=0.9$) имеет ПБМА при адсорбции из бинарных разбавленных растворов и наибольшем отношении A/V (40 мг/мл), что объясняется значительной гибкостью его полимерных цепей.

Для тройных растворов доля связанных сегментов ПБМА с ростом концентрации и содержания адсорбента значительно меньше ($p = 0.4—0.25$) (рис. 2, в, кривые 2, 3), как результат его адсорбции в более свернутых конформациях по срав-

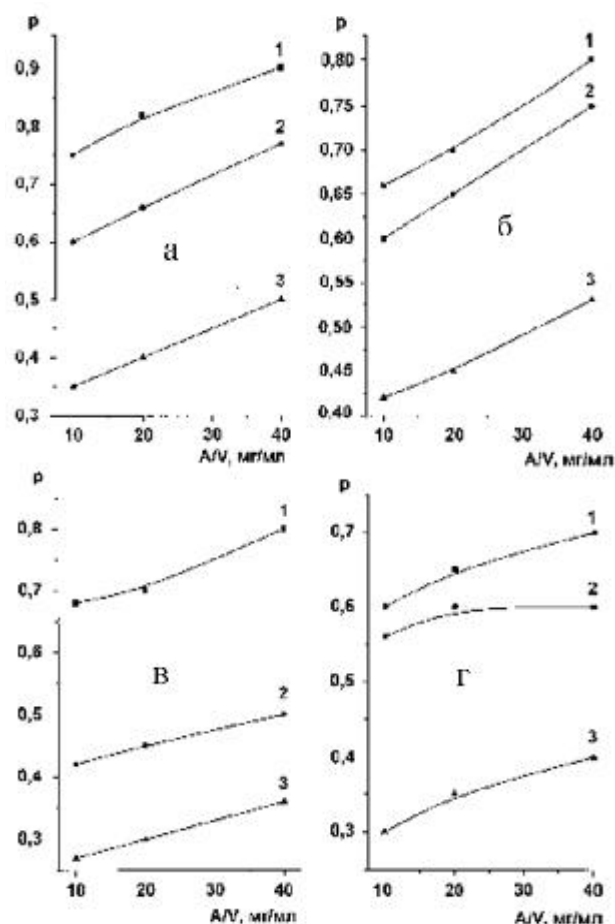


Рис. 2. Зависимости доли связанных сегментов ПБМА (а, в) и ТАЦ (б, г) от соотношения адсорбент/раствор для бинарных (а, б) и тройных (в, г) растворов при концентрациях 0.075 (1), 0.3 (2) и 0.6 г/100 мл (3).

нению с ТАЦ ($p = 0.6$ и 0.3) (рис. 2, г, кривые 2, 3), который из таких растворов адсорбируется в плоских развернутых конформациях. При установлении адсорбционного равновесия в смеси адсорбированные макромолекулы гибкоцепного полимера претерпевают большее число конформационных превращений по сравнению с макромолекулами жесткоцепного.

Как видно из рис. 2, с ростом содержания адсорбента при всех концентрациях ПБМА и ТАЦ как для бинарных, так и для тройных растворов доля связанных с поверхностью адсорбента сегментов увеличивается, что обусловлено ростом числа адсорбционных центров.

О прочности связей между адсорбированными макромолекулами и адсорбентом как для би-

нарных, так и для тройных растворов позволяют судить процессы десорбции полимеров, свидетельствующие об обратимости или необратимости адсорбции.

Анализ литературных данных [18, 19] показывает, что процессы десорбции существенно зависят от концентрации растворов. Если для разбавленных растворов десорбция протекает медленно или вообще не наблюдается, то для полуразбавленных она происходит быстро и часто до конца, что объясняется различной прочностью адсорбционных связей, формирующихся при адсорбции из разбавленных и более концентрированных растворов, и обусловлено различными конформациями адсорбированных макромолекул при $c < c^*$ и $c \geq c^*$.

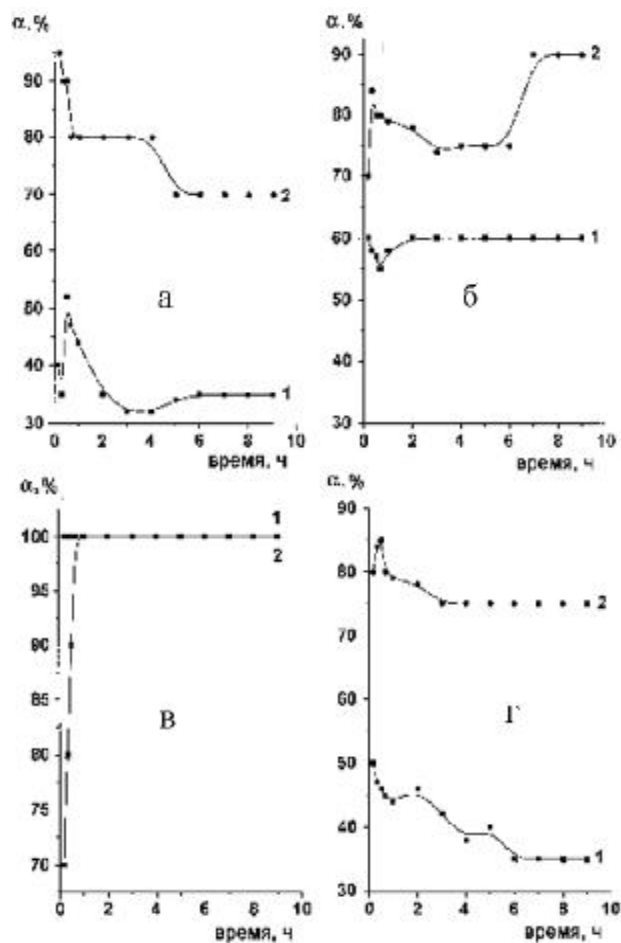


Рис. 3. Кинетические зависимости степени десорбции ПБМА (а, в) и ТАЦ (б, з) для бинарных (а, б) и тройных (в, з) растворов при концентрациях 0.3 (1), 0.6 г/100 мл (2) ($A/V = 10$ мг/мл).

На рис. 3 представлены кинетические зависимости степени десорбции ПБМА (а, в) и ТАЦ (б, з) для бинарных (а, б) и тройных (в, з) полуразбавленных растворов при соотношении A/V 10 мг/мл. Такие же зависимости (α , % от времени) были получены нами для отношений A/V 20 и 40 мг/мл и приведены в работе [14]. Представленные в настоящей работе результаты по десорбции из разбавленных растворов хорошо согласуются с полученными ранее данными о ее необратимости для таких растворов [14].

Как видно из рис. 3, при наименьшей из исследованных концентраций для бинарных и тройных растворов (0.075 г/100 мл, $c < c^*$) десорбция не наблюдается, поскольку при адсорбции из таких растворов в адсорбционных слоях реализуются их максимально плоские (развернутые) конформации с наибольшим числом контактов сегмент—поверхность, что хорошо согласуется с данными по доле связанных сегментов — для этой концентрации получены наибольшие значения p (0.8—0.9) (рис. 1).

В случае более концентрированных бинарных растворов (0.3 и 0.6 г/100 мл) наблюдается немонотонная зависимость степени десорбции от времени (кривые с минимумом и максимумом) (рис. 3), свидетельствующая об обратимости процессов адсорбция–десорбция. При этом для ТАЦ и ПБМА при данных концентрациях характер десорбции существенно отличается. Так, в случае бинарных растворов при концентрациях $c = 0.3$ г/100 мл и отношении A/V 10 мг/мл десорбция ПБМА меньше (рис. 3, а), чем ТАЦ (рис. 3, б). При больших концентрациях ($c = 0.6$ г/100 мл) степень десорбции обоих компонентов увеличивается. Такой характер десорбции можно объяснить, учитывая процессы структурообразования в этих растворах [13] и адсорбцию образованных структур.

Следует отметить, что концентрации исследуемых растворов ПБМА ($c = 0.3$ и 0.6 г/100 мл) меньше $c^*_{\text{ПБМА}}$ (1.5 г/100 мл) [13]. Однако уже в таких растворах образуются молекулярные кластеры, которые переходят на твердую поверхность, наряду с отдельными макромолекулами, в отличие от очень разбавленных растворов ($c = 0.075$ г/100 мл), из которых макромолекулы адсорбируются в развернутых, плоских конформациях. Поэтому для этих концентраций доля связанных с поверхностью адсорбента сегментов p существенно уменьшается (рис. 1, а, кривые 2, 3) и при десорбции в первую очередь удаляются слабо свя-

занные с поверхностью молекулярные кластеры.

При дальнейшем росте концентрации растворов до c^* увеличивается степень сжатия макромолекул [8] и число кластеров и уменьшается количество макромолекул, адсорбированных в развернутых конформациях. В этом случае образуется еще меньше контактов сегментов с поверхностью адсорбента (рис. 1, а, кривая 3), вследствие чего при повышении концентрации раствора увеличивается степень десорбции ПБМА. Кроме того, с возрастанием концентрации раствора до c^* , как было показано в наших работах [20, 21], увеличивается адсорбция низкомолекулярных фракций, которые и десорбируются в первую очередь, что также приводит к увеличению степени десорбции с повышением концентрации бинарных растворов ПБМА. Аналогичные процессы происходят и в тройных системах.

Растворы ТАЦ при концентрациях $c = 0.3$ и 0.6 г/100 мл — это полуразбавленные растворы, так как $c^*_{\text{ТАЦ}} = 0.2$ г/100 мл [11]. Для ТАЦ, как жесткоцепного полимера, характерны интенсивные процессы кластерообразования [22, 23] и увеличение жесткости цепей вследствие внутри- и межмолекулярных взаимодействий [24], в частности, при $c > c^*$. В результате адсорбированные макромолекулярные кластеры жесткоцепного ТАЦ имеют меньше число связей с поверхностью, что согласуется с данными $r_{\text{ТАЦ}}$ (рис. 4, б, кривые 2, 3) и это приводит к их значительной десорбции при соотношении $A/V = 10$ мг/мл и $c > c^*$.

Количество твердой фазы в системе и, соответственно, число адсорбционно-активных центров на поверхности адсорбента играют важную роль в динамическом процессе адсорбция–десорбция полимеров [1, 25]. Как видно из рис. 4, а, б между количеством адсорбента и степенью десорбции найдена обратная зависимость: для обоих полимеров максимальная десорбция наблюдается при минимальном соотношении A/V , минимальная — при наибольшем из исследованных соотношений A/V (40 мг/мл). В работах [1, 25] показано, что при наличии свободной поверхности адсорбента после этапа предварительной десорбции наблюдается дальнейшая повторная адсорбция ((ре)адсорбция). Как следствие, окончательный процесс десорбции адсорбированных макромолекул включает также и процессы ((ре)адсорбции, что и объясняет минимальные степени десорбции из бинарных растворов обоих полимеров при наибольшем из исследованных соот-

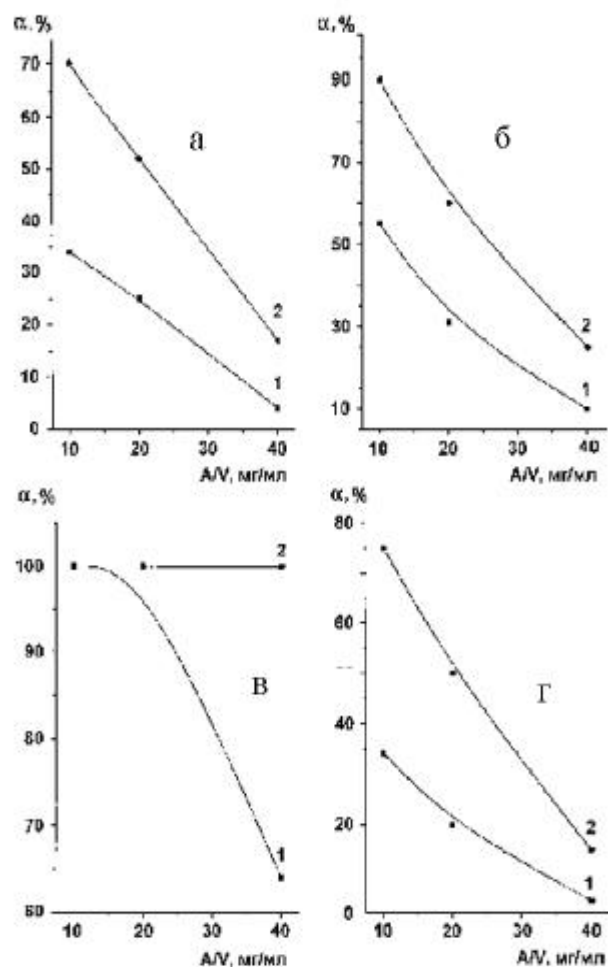


Рис. 4. Зависимости степени десорбции ПБМА (а, в) и ТАЦ (б, г) для бинарных (а, б) и тройных (в, г) растворов от соотношения адсорбент/раствор для концентраций 0.3 (1) и 0.6 г/100 мл (2).

ношений адсорбент—раствор (40 мг/мл).

Интересными и новыми являются результаты изучения десорбции для системы ПБМА—ТАЦ— CH_2Cl_2 —аэросил при разных соотношениях A/V (рис. 4, в, г).

Ранее [12, 14] нами при исследовании кинетики адсорбции для этой системы было установлено, что преимущественно адсорбируется ТАЦ, адсорбция которого, как жесткоцепного полимера, в термодинамическом отношении более благоприятна, поскольку в результате ограничения подвижности при адсорбции жесткие цепи теряют намного меньше энтропии, чем гибкие [13].

Для гибкоцепного ПБМА способность к десорбции проявляется в большей степени. Дейст-

Изменение во времени степени десорбции (α , %), энергии адсорбционного взаимодействия (Q , кДж/моль) и теплоты адсорбции ($Q \cdot p$, кДж/моль) при трех соотношениях адсорбент/раствор (A/V) и трех концентрациях (c)

τ , мин	α	Q	$Q \cdot p$	α	Q	$Q \cdot p$	α	Q	$Q \cdot p$
	$c = 0.075$ г/100 мл			$c = 0.3$ г/100 мл			$c = 0.6$ г/100 мл		
ПБМА (бинарные растворы)									
$A/V = 10$ мг/мл									
10	0	25.0	15.0	40	24.5	9.8	95	24.0	6.0
600	0	24.3	18.2	35	23.8	14.3	70	23.5	8,5
$A/V = 20$ мг/мл									
10	0	25.0	15.0	60	24.3	10.9	80	24.0	7.0
600	0	25.0	20.0	25	24.3	16.0	52	24.0	9.6
$A/V = 40$ мг/мл									
10	0	26.0	18.2	1.5	24.8	12.5	25	24.2	7.5
600	0	26.0	23.4	2.5	24.8	18.6	17	24.2	12.1
ТАЦ (бинарные растворы)									
$A/V = 10$ мг/мл									
10	0	25.5	17.9	60	23.0	16.0	70	22.2	6.0
600	0	25.0	16.5	60	22.0	13.2	90	21.7	9.1
$A/V = 20$ мг/мл									
10	0	25.7	19.3	28	25.0	17.5	40	24.6	7.4
600	0	25.2	17.6	31	24.7	16.0	60	24.3	10.9
$A/V = 40$ мг/мл									
10	0	26.0	22.0	4	25.5	17.9	4.3	24.8	9.9
600	0	25.6	20.5	10	25.0	18.8	25	24.5	13.0
ПБМА (система ПБМА—ТАЦ— CH_2Cl_2 — SiO_2)									
$A/V = 10$ мг/мл									
10	0	24.5	12.3	70	24.0	7.2	100	23.5	4.7
600	0	24.0	16.3	100	23.5	9.9	100	23.0	6.2
$A/V = 20$ мг/мл									
10	0	24.7	14.8	100	23.7	8.3	100	24.0	4.8
600	0	24.5	16.4	100	23.0	10.3	100	23.0	6.9
$A/V = 40$ мг/мл									
10	0	25.8	15.5	53	24.9	10	100	23.7	8.5
600	0	25.4	20.3	64	24.5	14.7	100	23.4	8.0
ТАЦ (система ПБМА—ТАЦ— CH_2Cl_2 — SiO_2)									
$A/V = 10$ мг/мл									
10	0	24.5	16.4	50	24.0	14.4	80	23.5	8.0
600	0	24.0	14.4	35	23.5	13.2	75	23.0	7.0
$A/V = 20$ мг/мл									
10	0	24.7	17.3	28	23.7	15.0	59	24.0	9.4
600	0	24.5	16.2	21	23.0	14.0	50	23.0	8.0
$A/V = 40$ мг/мл									
10	0	25.8	19.4	15	24.9	16.2	2	23.7	10.2
600	0	25.4	17.8	7	24.5	14.7	15	23.4	8.9

вительно, при концентрации 0.6 г/100 мл для всех соотношений A/V и при концентрации 0.3 г/100 мл для двух соотношений A/V (10 и 20 мг/мл) наблюдается практически 100 %-я десорбция ПБМА. При повышении количества адсорбента в системе до 40 мг/мл при концентрации 0.3 г/100 мл (рис. 4, в) наблюдается неполная десорбция ПБМА (65 %).

Для смесей десорбция ТАЦ значительно меньше, чем для бинарных растворов (рис. 4, з), что объясняется влиянием второго полимерного компонента (ПБМА): гибкоцепной ПБМА, десорбируясь, как бы удерживает на поверхности ТАЦ ("пришпиливает" к поверхности [26]) (рис. 4, з, кривая I).

Из представленных кинетических зависимостей (рис. 3, 4) следует, что процесс установления равновесия адсорбция–десорбция является достаточно медленным. Препятствием к десорбции выступает как конформационный фактор (в области разбавленных растворов), так и высокое сродство обоих полимеров к поверхности адсорбента, что подтверждается значениями энергии и теплоты адсорбционного взаимодействия (таблица) [13, 14].

Для объяснения полученных зависимостей десорбции, которая возможна лишь при разрыве всех адсорбционных связей [27], была использована теплота адсорбции с учетом доли сегментов (p), прямо связанных с активными центрами адсорбента.

Теплота адсорбции, как и в работе [28], была рассчитана по формуле:

$$Q_{\text{адс}} = p \cdot Q, \quad (1)$$

где $Q_{\text{адс}}$ — теплота адсорбции, кДж/моль; p — доля связанных сегментов; Q — энергия адсорбционного взаимодействия, кДж/моль.

Исследуемые полимеры (ПБМА, ТАЦ) характеризуются сильным сродством к поверхности адсорбента, что обусловлено образованием между кислородом эфирных групп полимеров

и свободными гидроксильными группами азросила прочных водородных связей, которые характеризуются значительной энергией — 24.5–25.5 кДж/моль.

В таблице приведены значения энергии адсорбционного взаимодействия, теплоты адсорбции, степени десорбции для трех концентраций полимеров и трех отношений A/V в начале и в конце адсорбционно-десорбционного эксперимента. Как видно, при всех соотношениях A/V в области разбавленных растворов (0.075 г/100 мл) наблюдаются максимальные значения теплоты адсорбции, что объясняется большей степенью связанности с поверхностью адсорбированных макромолекул. Вероятность разрыва всех адсорбционных связей для этой концентрации незначительна, поэтому десорбция не наблюдается ($\alpha = 0\%$).

С ростом концентрации (0.3 и 0.6 г/100 мл), когда конформации адсорбированных макромолекул характеризуются меньшим числом связей с поверхностью, вероятность отрыва адсорбированных цепей от поверхности увеличивается.

В то же время при повышении количества адсорбента процессы десорбции существенно замедляются в результате увеличения числа контактов макромолекул и макромолекулярных кластеров с твердой поверхностью.

ВЫВОДЫ. Анализ полученных данных четко показывает, что между степенью десорбции и теплотой адсорбции существует обратная зависимость: чем больше теплота адсорбции, тем меньше степень десорбции, как для бинарных, так и для тройных растворов.

Представленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что процессы десорбции в бинарных и тройных растворах полимеров определяются в первую очередь гибкостью полимерных цепей, существенно зависят от количества адсорбента в системе и концентрации полимеров.

Для бинарных разбавленных растворов десорбция как гибкоцепного ПБМА, так и жесткоцепного ТАЦ минимальна, а доля связанных сегментов максимальна при всех соотношениях адсорбент—раствор.

При концентрациях $c \geq c^*$ скорость и степень десорбции гибкоцепного ПБМА значительно превышают таковую для жесткоцепного ТАЦ. С ростом концентрации степень десорбции ПБМА возрастает и при соотношении 10—20 мг/мл наблюдается его полная десорбция.

Для смесей минимальная десорбция обоих ком-

понентов наблюдается при наибольшем из исследованных соотношений адсорбент—раствор — 40 мг/мл как результат процесса (ре)адсорбции полимерных молекул после этапа предварительной десорбции.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при адсорбции из тройных растворов введение второго, конкурирующего за адсорбционные центры компонента, позволяет регулировать величину доли связанных сегментов обоих полимеров и степень их десорбции.

Авторы благодарят доктора химических наук А.Е. Нестерова за полезное обсуждение результатов работы.

РЕЗЮМЕ. За результатами адсорбційних досліджень бінарних та потрійних розчинів полібутилметакрилату (ПБМА) і триацетату целюлози (ТАЦ) — полімерів однієї полярності, але різної термодинамічної гнучкості, розраховано теплоту адсорбції і долю зв'язаних сегментів, які визначають кінетику формування адсорбційного шару в залежності від концентрації полімеру та співвідношення адсорбент—розчин. Дослідження кінетики десорбції показало, що процеси десорбції в бінарних і потрійних розчинах суттєво залежать від гнучкості полімерних ланцюгів, концентрації полімерів і кількості адсорбенту: швидкість і ступінь десорбції зростають з ростом концентрації розчину і зменшуються при збільшенні кількості адсорбенту. Встановлено антибатну залежність між ступенем десорбції та долею зв'язаних сегментів, а також з теплотою адсорбції.

SUMMARY. Heat of adsorption and bound segment fraction, which govern kinetics of adsorption layer formation, were calculated depending on polymer concentration and adsorbent—solution ratio on the basis of adsorption investigations for binary and ternary solutions of poly(butyl methacrylate) (PBMA) and cellulose triacetate (CTA). It was shown that desorption processes in binary and ternary solutions substantially depends on the polymer segments flexibility, initial polymer solutions concentration and adsorbent amount, namely rate and degree of adsorption increase with the growth of solution concentration and decrease with the growth of adsorbent amount. It was established antipate dependence between the degree of adsorption and bound segment fractions as well as between the degree of adsorption and the heat of adsorption.

1. *Nguen Son Hoai, Berek D.* // *Colloids Surf. A.* -2000. -**162**, № 1. -P. 75—87.
2. *Lee H.C., Chang T.* // *Macromolecules.* -1996. -**29**, № 22. -P. 7294—7298.
3. *Fowkes F.M.* // *J. Adhes. Sci. Technol.* -1987. -**1**. -P. 7—12.
4. *Fleer G.J., Cohen Stuart M.A., Scheutjens J.M. et*

- al.* // *Polymers at Interfaces*. -London: Chapman and Hall, 1993.
5. *Князева Т.Е., Семчиков Ю.Д.* XIX Всесоюз. Чугаевское совещ. по химии комплексных соединений. -Иваново: Изд-во ГУКПК, 1999. -С. 330.
 6. *Wang Huei-Hsiung.* // *J. Appl. Polym. Sci.* -2001. -**80**, № 12. -P. 2167—2175.
 7. *Kelnar I., Kotek J., Munteanu B.S., Fortelny I.* // *Ibid.* -2003. -**89**, № 13. -P. 3647—3651.
 8. *Radeva Tsetska* // *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. -New York: Marcel Dekker, 2002. -P. 547—557.
 9. *Napper D.H.* *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*. -New York: Academic Press, 1983.
 10. *Нестеров А.Е.* *Справочник по физической химии полимеров*. -Т. 1: Свойства растворов и смесей полимеров. -Киев: Наук. думка, 1984.
 11. *Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T., Menzheres G.* // *J. Colloid Interface Sci.* -2006. -**294**, № 2. -P. 273—280.
 12. *Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T. et al.* // *Colloids Surf. A.* -2007. -**299**, № 1. -P. 239—246.
 13. *Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T. et al.* // *Ibid.* -2008. -**318**, № 1—3. -P. 53—60.
 14. *Чорная В.Н., Тодосийчук Т.Т., Менжерес Г.Я., Коновалюк В.Д.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* -2009. -**51**, № 7. -С. 1155—1164.
 15. *Fontana B.J., Thomas J.R.* // *J. Phys. Chem.* -1961. -**65**, № 3. -P. 480—490.
 16. *Toomey R., Mays J., Tirrell M.* // *Macromolecules*. -2004. -**37**, № 3. -P. 905—911.
 17. *Дехант И., Данц Р., Киммер В.* *Инфракрасная спектроскопия полимеров*. -М.: Химия, 1976.
 18. *Zajac R., Chakrabarti A.* // *J. Chem. Phys.* -1996. -**104**, № 6. -P. 2418—2437.
 19. *Sanyal A., Norsten T.B., Uzun O., Rotello V.M.* // *Langmuir*. -2004. -**20**, № 14. -P. 5958—5964.
 20. *Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T., Dudarenko G.* // *J. Colloid Interface Sci.* -2005. -**285**, № 2. -P. 525—531.
 21. *Липатов Ю.С., Дударенко Г.В., Чорная В.Н., Тодосийчук Т.Т.* // *Укр. хим. журн.* -2007. -**73**, № 7. -С. 43—50.
 22. *Krasovsky A.N., Novikov D.V., Bendrichev A.V.* 4 *Int. Symp. Molecular Order and Mobility in Polymer Systems*. -St. Petersburg, 2002. -P. 258.
 23. *Isseki Yu., Kazuyuki I., Kazuyoshi I., Haruo N.* // *Bull. Chem. Soc. Jap.* -2003. -**76**, № 12. -P. 2285—2292.
 24. *Коваленко В.И., Диденко Т.Л.* *Материалы Всерос. науч.-техн. и учебно-метод. конф.* -Изд-во Казанского гос. технол. ун-та, 2001. -С. 97.
 25. *Berek D., Nguyen Son Hoai* // *Macromolecules*. -1998. -**31**, № 23. -P. 8243—8249.
 26. *Mubarekyan E., Santore M.M.* // *Ibid.* -2001. -**34**, № 21. -P. 7504—7513.
 27. *Гунько В.М.* // *Теорет. и эксперим. химия*. -2000. -**36**, № 1. -С. 1—29.
 28. *Lipatov Yu., Chornaya V., Menzheres G., Todosijchuk T.* // *J. Colloid Interface Sci.* -2004. -**272**, № 2. -P. 281—287.