

УДК 541.64.:536.7.:532.73

Ю.С. Липатов, Г.В. Дударенко, В.Н. Чорная, Т.Т. Годосийчук

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПРИ АДСОРБЦИИ ИЗ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ РАСТВОРОВ

Методом жидкостной хроматографии изучено изменение молекулярно-массового распределения (ММР) полимеров различной термодинамической гибкости (триацетата целлюлозы (ТАЦ) и цис-1,4 полибутадиенового каучука (ПБ)) в результате адсорбции из бинарных и тройных растворов в зависимости от количества твердой фазы в системе, концентрации полимерных компонентов и их соотношения в смеси. Установлено, что решающее влияние на характер изменения ММР оказывает как сродство (полярность) полимерных компонентов к поверхности адсорбента, так и термодинамическая гибкость полимерных цепей. Наблюдаемое уменьшение полидисперсности для обоих полимеров в растворах после адсорбции для полярного жесткоцепного полимера ТАЦ обусловлено в основном преимущественной адсорбцией низкомолекулярных фракций, а в случае неполярного гибкоцепного ПБ — переходом на поверхность адсорбента высокомолекулярных фракций. При адсорбции из смеси полимеров, отличающихся параметром термодинамической гибкости, поверхность адсорбента обогащается молекулярными фракциями жесткоцепного полимера, что объясняется его преимущественной адсорбцией.

Несмотря на то, что основные закономерности адсорбции полимеров из растворов хорошо установлены экспериментально и обоснованы теоретически, многие вопросы остаются еще неясными. К ним, в частности, относится зависимость адсорбции от молекулярной массы адсорбируемого полимера. А ргігі считается, что адсорбция возрастает с ростом молекулярной массы, хотя теоретически это положение не обосновано — имеющиеся в этом отношении данные противоречивы [1—4].

Эффект молекулярной массы в адсорбции особенно существенен для полидисперсных полимеров, в которых при адсорбции происходит фракционирование вследствие преимущественной адсорбции, низкомолекулярных или высокомолекулярных фракций.

Обычно именно полидисперсность полимеров рассматривается как причина влияния соотношения количества адсорбента к объему раствора (A/V) на величину адсорбции, при которой на поверхность преимущественно переходят макромолекулы большей молекулярной массы [5, 6].

Однако при наличии большого числа данных о преимущественной адсорбции высокомолекулярных фракций столь однозначного вывода для всех полимерных систем сделать нельзя. В частности, в работах [7, 8] на основе анализа ММР при адсорбции в широком интервале концентраций было высказано предположение о том, что

в разбавленных растворах наблюдается преимущественная адсорбция высокомолекулярных фракций, в то время как в полуразбавленных и концентрированных растворах образование сетки зацеплений препятствует переходу высокомолекулярных фракций на поверхность и преимущественно адсорбируются низкомолекулярные фракции.

В работе [9] было изучено изменение ММР при адсорбции полистирола (ПС) и полибутилметакрилата (ПБМА) из растворов их смесей для двух режимов — ниже и выше критической концентрации перекрытия C^* . Было показано, что при адсорбции из разбавленных растворов предпочтительно адсорбируются высокомолекулярные фракции. Для полуразбавленных и концентрированных растворов была экспериментально установлена предпочтительная адсорбция низкомолекулярных фракций. Однако для того, чтобы однозначно говорить о преимущественной адсорбции низкомолекулярных или высокомолекулярных фракций, необходимо оценить влияние различных факторов на характер адсорбции, таких как термодинамическая совместимость полимеров, их концентрация и соотношение в адсорбционной системе, природа полимеров, количество адсорбента. В несовместимых бинарных смесях гомополимеров природа поверхности является обычно определяющим фактором при адсорбции компонентов с низкой поверхностной энергией, к которым относятся полимеры. Кроме того, для смесей по-

© Ю.С. Липатов, Г.В. Дударенко, В.Н. Чорная, Т.Т. Годосийчук, 2007

лимеров адсорбция различных полимеров определяется их сродством к поверхности адсорбента.

В настоящей работе исследовано изменение ММР полимеров, адсорбируемых из бинарных растворов и растворов их смесей в зависимости от влияния двух факторов — количества адсорбента в системе, концентрации и соотношения исследуемых полимерных компонентов. Наблюдаемая при адсорбции из смеси преимущественная адсорбция одного из компонентов существенно зависит от термодинамической гибкости (жесткости) полимерных цепей [10]. Новизна данной работы заключается еще и в том, что оценка изменения ММР при адсорбции из смеси выполнена для полимеров, отличающихся параметром термодинамической гибкости (жесткости).

Для изучения изменения ММР при адсорбции из растворов смесей исследованы полимеры с близкими значениями средней молекулярной массы, но отличающиеся между собой параметром термодинамической гибкости σ : гибкоцепной компонент — дис-1,4 полибутадиеновый каучук (ПБ: $M_w = 190\,000$; $M_w/M_n = 1.13$; $\sigma = 1.7$); жесткоцепной — триацетат целлюлозы (ТАЦ: $M_w = 130\,000$; $M_w/M_n = 1.15$; $\sigma = 6.0$).

Выполненные нами ранее [11] адсорбционные исследования для этой системы посвящены влиянию концентрации растворов полимеров и соотношения адсорбент/раствор (A/V) на адсорбцию и энергию адсорбционного взаимодействия каждого из полимеров с твердой поверхностью. При исследовании трех полимерных систем, отличающихся соотношением компонентов: ПБ:ТАЦ = 3:1 (I); ПБ:ТАЦ = 1:1 (II); ПБ:ТАЦ = 1:3 (III) при соотношениях адсорбент/раствор 10, 20 и 40 мг/мл [12], было установлено, что для гибкоцепного ПБ из бинарных и тройных растворов при наименьшем соотношении адсорбент/раствор (10 мг/мл) наблюдается максимальное значение адсорбции как результат преимущественной адсорбции высокомолекулярных фракций. С увеличением количества адсорбента величина адсорбции ПБ уменьшается, так как в этом случае, наряду с адсорбцией высокомолекулярных фракций, адсорбируются и фракции с меньшей молекулярной массой. Пересчет величины адсорбции на единицу поверхности адсорбента показал минимальное значение адсорбции при максимальном соотношении адсорбент/раствор [11]. Такое влияние соотношения A/V на адсорбцию гибкоцепных полимеров в области разбавленных растворов хорошо описано в литературе [1], а также подтверждено нами ранее в работах [9, 13].

Для жесткоцепного ТАЦ с увеличением количества адсорбента как в бинарных, так и в тройных растворах величина адсорбции возрастает, что мы объясняли адсорбцией высокомолекулярных и низкомолекулярных фракций.

С целью подтверждения избирательности адсорбции различных фракций полимеров (ПБ и ТАЦ) было изучено изменение ММР.

Молекулярно-массовое распределение определялось методом эксклюзионной хроматографии [14] на жидкостном хроматографе Du Pont LC System 8800 с бимодальными вытесняющими колонками Zorbax. Для определения ММР компонентов в смеси был использован инфракрасный датчик с длиной волны 7.58 мкм (регистрация карбонильных групп ТАЦ) и 12.5 мкм (регистрация двойных связей ПБ). Погрешность определения времен удерживания и погрешность расчетных величин распределения составляют по $\pm 1\%$.

Аналогично [13] в настоящей работе представлены кривые ММР для каждого полимера, построенные в координатах $p_i, \% - \lg M_w$, где p — процентное содержание i -той фракции в образце (p_i^0 — в исходном образце; p_i — в образце после адсорбции), M_w — средневесовая молекулярная масса.

По процентному содержанию i -той фракции в исходном образце (p_i^0) и в растворе после адсорбции (p_i) было рассчитано ММР в адсорбционном слое по следующему уравнению: $\Delta p = p_i^0 - p_i$.

На зависимостях $\Delta p, \% - \lg M_w$ отрицательные значения ММР — это процентное содержание адсорбированных фракций полимера, положительные — процентное содержание фракций, оставшихся в растворе. Такой расчет возможен, поскольку при построении кривых ММР ось абсцисс содержит одинаковые точки, соответствующие строго фиксированным значениям фракций определенной молекулярной массы (M_i) для разных исследуемых образцов полимеров (исходных и после адсорбции).

Изменение ММР после адсорбции из бинарных растворов. На рис. 1, а представлены кривые изменения ММР при адсорбции из бинарных растворов ПБ при трех соотношениях адсорбент/раствор, на рис. 1, б — зависимости ($\Delta p, \%$), характеризующие ММР полимеров в адсорбционном слое и в растворе после адсорбции.

Из анализа кривых ММР (рис. 1, а, б) следует, что при адсорбции гибкоцепного неполярного ПБ при всех соотношениях адсорбент/раствор на поверхность адсорбента в основном переходят высокомолекулярные фракции. Максимум на кривой молекулярно-массового распределения смеща-

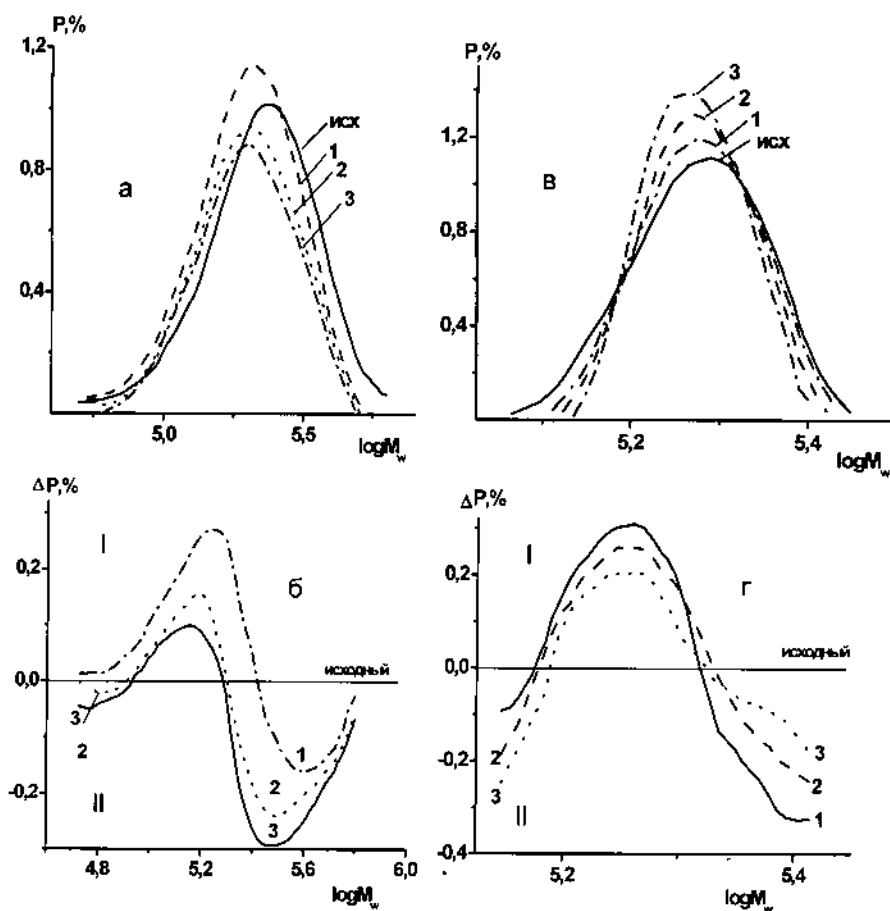


Рис. 1. Изменение ММР ПБ при адсорбции из бинарных (а, б) и тройных (в, г) растворов при трех соотношениях адсорбент/раствор (I — в растворе, II — на адсорбенте): 1 — 10; 2 — 20; 3 — 40 мг/мл и концентрации 0.05 г/100 мл: а, в — кривые ММР исходного ПБ и после адсорбции; б, г — кривые разностей между ММР исходного ПБ и после адсорбции.

ется в сторону низкомолекулярных фракций, что подтверждается значениями молекулярных параметров (таблица).

При наименьшем из исследованных соотношений адсорбент/раствор 10 мг/мл полидисперсность ПБ практически не меняется, поскольку адсорбируются только фракции очень высокой молекулярной массы, и возрастает вклад фракций, влияющих на M_w (таблица). При увеличении содержания адсорбента на поверхность переходят как высокомолекулярные, так и низкомолекулярные фракции, при этом уменьшается полидисперсность (таблица). На рис. 1, б хорошо видно отсутствие в адсорбционном слое низкомолекулярных фракций при 10 мг/мл и постепенное увечие их содержания при повышении соотношения A/V .

Таким образом, при адсорбции неполярного гибкоцепного ПБ происходит замещение первоначально адсорбированных низкомолекулярных фракций высокомолекулярными, что объясняется незначительным числом контактов с активными центрами адсорбента клубкообразных макромолекул гибкоцепных полимеров [15].

Для жесткоцепного полярного ТАЦ наблюдается несколько иной характер изменения ММР. При всех соотношениях A/V происходит необратимая адсорбция низкомолекулярных фракций. Из рис. 2, а, б видно, что при наименьшем соотношении адсорбент/раствор 10 мг/мл в адсорбционном слое находятся только низкомолекулярные фракции. Максимум на кривой ММР существенно сдвигается в сторону высокомолекулярных фракций, что свидетельствует о преимущественной адсорбции низкомолекулярных фракций при этом соотношении

Изменение ММР в растворах после адсорбции

Адсорбент/ раствор, мг/мл	Бинарная система полимер—растворитель			Тройная система полимер—полимер— растворитель		
	M_w	M_n	M_w/M_n	M_w	M_n	M_w/M_n
Полибутадиен						
0	192 000	187 000	1.13	—	—	—
10	161 000	142 000	1.13	170 000	150 000	1.13
20	145 000	129 000	1.12	164 000	145 000	1.12
40	141 000	127 000	1.11	160 000	144 000	1.11
Триацетат целлюлозы						
0	123 000	107 000	1.15	—	—	—
10	132 000	116 000	1.14	126 000	110 000	1.14
20	135 000	120 000	1.12	139 000	122 000	1.14
40	145 000	130 000	1.11	158 000	140 000	1.15

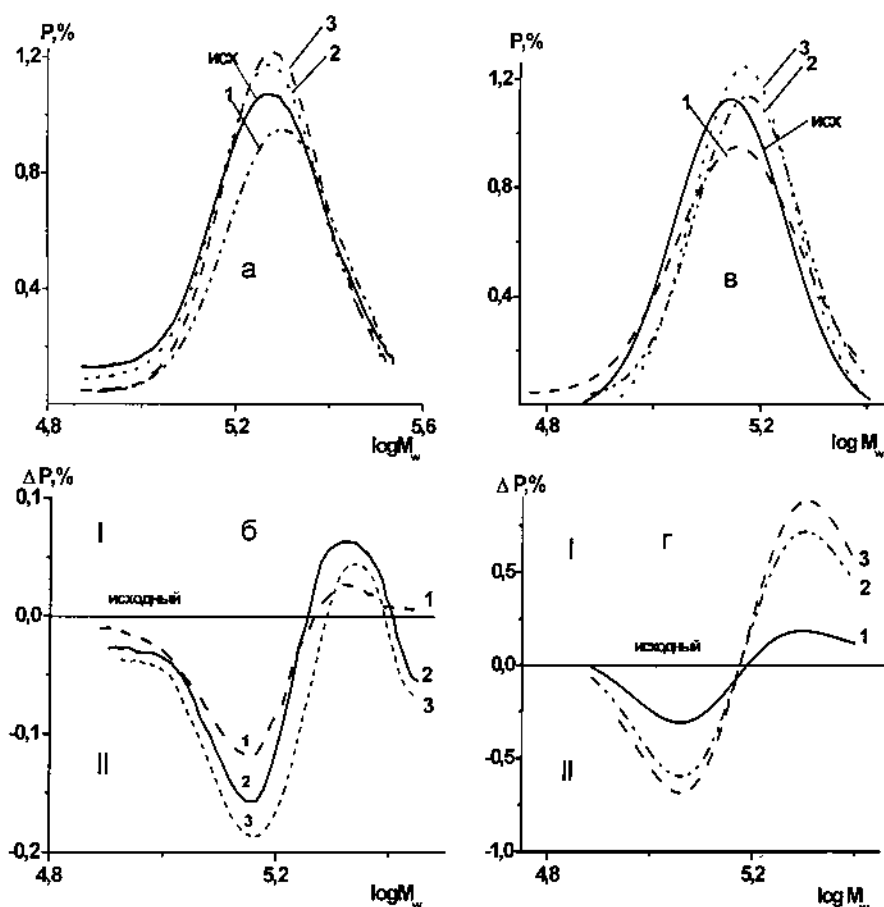


Рис. 2. Изменение ММР ТАЦ при адсорбции из бинарных (а, б) и тройных (в, г) растворов при трех соотношениях адсорбент/раствор (I — в растворе, II — на адсорбенте): 1 — 10; 2 — 20; 3 — 40 мг/мл и концентрации 0,05 г/100 мл: а, в — кривые ММР исходного ТАЦ и после адсорбции; б, г — кривые разностей между ММР исходного ТАЦ и после адсорбции.

A/V и объясняются минимальные величины адсорбции ТАЦ из бинарных растворов [11]. Увеличение адсорбции ТАЦ с ростом содержания адсорбента, наблюдаемое авторами работы [10], мы объяснили адсорбцией фракций и большей молекулярной массой. И действительно, из данных по изменению ММР следует, что при соотношении адсорбент/раствор 20 и 40 мг/мл адсорбируются низкомолекулярные фракции средних молекулярных масс и фракции с наибольшей молекулярной массой (рис. 2, а, б). Это приводит к тому, что максимум на кривой ММР после адсорбции практически совпадает с максимумом на кривой ММР исходного полимера (рис. 2, а, б). При адсорбции ТАЦ из бинарных растворов при всех соотношениях адсорбент/раствор уменьшается его полидисперсность (таблица).

Установленный нами факт преимущественной адсорбции низкомолекулярных фракций при

адсорбции жесткоцепного полярного ТАЦ подтверждается и литературными данными. В работе [16] было показано, что при адсорбции ТАЦ преимущественно и необратимо адсорбируются низкомолекулярные фракции, что объясняется образованием большого числа адсорбционных связей макромолекул ТАЦ с поверхностью адсорбента. Такой механизм адсорбции предполагает образование большого числа прочных водородных связей (22,5—26,6 кДж/моль) при значительных (до 80 %) степенях заполнения поверхности адсорбента, как нами было показано в работе [12].

Как видим, для бинарных растворов ПБ и ТАЦ наблюдается различная зависимость ММР от количества адсорбента в системе. Для гибкоцепного ПБ адсорбирующиеся при малых соотношениях A/V низкомолекулярные фракции полимера вытесняются высокомолекулярными при установлении адсорбционного равновесия. С увеличением A/V адсорбируются и низкомолекулярные фракции ПБ, при этом

величина адсорбции уменьшается. Для жесткоцепного ТАЦ при малых значениях A/V адсорбируются низкомолекулярные фракции, прочно связанные с поверхностью. С увеличением A/V адсорбируются и высокомолекулярные фракции, что приводит к увеличению адсорбции.

Изменение ММР после адсорбции из тройных систем. При рассмотрении данных по изменению ММР при адсорбции из смесей необходимо иметь в виду, что степень влияния соотношения адсорбент/раствор определяется одновременной и конкурирующей адсорбцией полимерных компонентов, зависящей от химической природы полимеров (средства к поверхности), полидисперсности и термодинамической гибкости их полимерных цепей.

Выполненные нами ранее адсорбционные исследования для системы ПБ—ТАЦ— CCl_4 [11, 12] свидетельствуют о преимущественной адсорбции жесткоцепного полярного ТАЦ, которая объяс-

няется как полярностью, так и термодинамическим фактором [9]. Предпочтительная адсорбция жестких цепей, по сравнению с гибкими, связана с тем, что потери энтропии для жестких цепей в результате ограничения подвижности при адсорбции на твердой поверхности намного меньше, чем для гибких цепей. Поэтому в термодинамическом отношении адсорбция жесткоцепных полимеров более выгодна.

Полученные для этой системы адсорбционные результаты [11] и представленные в настоящей работе данные по изменению ММР при адсорбции хорошо согласуются между собой и свидетельствуют о существенном влиянии соотношения A/V на адсорбцию из растворов смесей полимеров.

Влияние соотношения A/V на адсорбцию в смесях полимеров носит тот же характер, что и для индивидуальных полимеров и обусловлено различной адсорбируемостью высоко- и низкомолекулярных фракций.

В исследованной нами полимерной системе ТАЦ—ПБ— CCl_4 при наименьшем соотношении адсорбент/раствор (10 мг/мл) адсорбция каждого полимера была значительно меньше, чем из бинарного раствора [10].

Это подтверждается данными по ММР — для ПБ наблюдается незначительное уменьшение молекулярных параметров M_w и M_n , что свидетельствует о переходе на поверхность адсорбента как высокомолекулярных, так и низкомолекулярных фракций. Для ТАЦ при этом соотношении A/V наблюдается та же зависимость — максимум на кривой ММР смещается не так существенно, как при адсорбции из бинарных растворов (рис. 1, 2, таблица).

Увеличение количества адсорбента (A/V) по-разному влияет на изменение ММР жестко- и гибкоцепного полимеров при адсорбции из смеси.

Если при адсорбции ПБ из бинарных растворов адсорбируются как высокомолекулярные, так и частично низкомолекулярные фракции (рис. 1, а,б) только при соотношении A/V 20 и 40 мг/мл, то при адсорбции из смеси на поверхность адсорбента переходят и низкомолекулярные, и высокомолекулярные фракции при всех соотношениях адсорбент/раствор (рис. 1, в,г). Это свидетельствует о том, что в бинарных растворах значительная гибкость макромолекул ПБ позволяет осуществлять процессы замещения одних фракций на другие, в то время как для тройных растворов такие замещения несколько затруднены в связи со стерическими препятствиями при наличии сетки зацеплений, образованной кластера-

ми и макромолекулами различной химической природы.

Для ТАЦ при увеличении соотношения адсорбент/раствор наблюдается преимущественная адсорбция низкомолекулярных и фракций средней молекулярной массы (рис. 2, в,г, таблица). Это можно объяснить тем, что с увеличением количества адсорбента в системе потери энтропии гибких цепей (ПБ) значительно больше по сравнению с жесткими (ТАЦ).

В количественном отношении при адсорбции из смеси (рис. 2, в,г) величина $\Delta\rho$, %, характеризующая содержание молекулярных фракций в адсорбционном слое, изменяется в большей степени, чем из бинарных растворов (рис. 2, а,б). При этом в растворах после адсорбции из смесей (таблица) наблюдается более значительное возрастание M_w и M_n , чем из бинарных растворов (рис. 2, а,б).

Следует подчеркнуть, что при адсорбции ТАЦ из смеси с увеличением количества адсорбента (20, 40 мг/мл) не адсорбируются фракции с наибольшей молекулярной массой (рис. 2, в,г), в отличие от адсорбции из бинарных растворов (рис. 2, а,б). Можно предположить, что в растворах смесей адсорбция макромолекул ТАЦ с наибольшей молекулярной массой, характеризующихся наибольшей жесткостью и наименьшей подвижностью, затруднена вследствие образования пространственной сетки зацеплений, образованной макромолекулами и кластерами различной химической природы.

Полученные результаты по изменению ММР как ПБ, так и ТАЦ при адсорбции из смеси можно объяснить взаимным влиянием полимеров на структурообразование в растворах их смесей, а также полярностью и гибкостью полимерных цепей.

Влияние концентрации раствора на изменение ММР. Как известно, при повышении концентрации полимера в растворе в процессе кластерообразования образуется сетка зацеплений, что препятствует замещению низкомолекулярных фракций на высокомолекулярные при адсорбции многих полимеров [7, 8]. Кроме того, существенную роль в избирательности адсорбции в зависимости от концентрации ($C < C^*$; $C \geq C^*$) играет энтропийный фактор, что связано с различным изменением конформационной энтропии для низкомолекулярных и высокомолекулярных фракций [7, 8].

Объектами исследования были два полимера различной полярности и гибкости. В настоящей работе была подтверждена особенность адсорбции полярных полимеров [13, 17, 18], заключаю-

сящая в преимущественной адсорбции низкомолекулярных фракций без дальнейшего замещения на высокомолекулярные, поэтому влияние концентрации на изменение ММР изучалось для неполярного гибкоцепного полимера ПБ. Для этой цели изучались его концентрации, включающие разбавленные ($C < C^*$, $C_{\text{ПБ}}^* = 0.6 \text{ г/100 мл}$) и полуразбавленные ($C > C^*$) растворы. Результаты такого исследования представлены на рис. 3. Хорошо видно, что при адсорбции из разбавленного раствора адсорбируются только высокомолекулярные фракции, при этом максимум на кривой ММР сдвигается в область низкомолекулярных фракций (рис. 3, кривая 1). Повышение концентрации до области выше C^* приводит к адсорбции как высокомолекулярных, так и низкомолекулярных фракций, что связано со стерическим и энтропийным факторами.

Влияние концентрации на изменение ММР при адсорбции из смеси было изучено для трех полимерных систем, отличающихся соотношением полимерных компонентов: ПБ:ТАЦ=3:1 (I), ПБ:ТАЦ=1:1 (II), ПБ:ТАЦ=1:3 (III).

При изучении адсорбции из указанных полимерных систем было показано, что адсорбционное взаимодействие прежде всего зависит от сродства полимеров к поверхности. Максимальные значения адсорбционных параметров (величины адсорбции, энергии адсорбционного взаимодействия, степени заполнения поверхности) наблюдаются для системы с наибольшим количеством преимущественно адсорбирующегося жесткоцепного полярного компонента ТАЦ [11].

Раствор смеси двух полимеров в общем растворителе можно рассматривать как раствор полимера А в полимерном растворителе (полимер В +

растворитель). В этом плане изученные нами три системы отличаются между собой концентрацией полимерного растворителя. Поэтому при рассмотрении влияния концентрационного фактора на изменение ММР при адсорбции из смеси следует иметь в виду, что наличие двух полимерных компонентов в растворе при равном их соотношении делает последний более концентрированным по сравнению с бинарным раствором при той же концентрации полимера.

Для неполярного гибкоцепного ПБ концентрация полимерного растворителя увеличивается в ряду система III > система II > система I, для жесткоцепного полярного ТАЦ — система I > система II > система III.

Как и следовало ожидать, аналогично адсорбции из бинарных растворов и с учетом особенности механизма адсорбции полярных полимеров, при адсорбции ТАЦ из смеси на поверхность адсорбента переходят низкомолекулярные фракции (рис. 4). Из представленных на рис. 4, а,б кривых ММР для трех полимерных систем хорошо видно, что в количественном отношении доля адсорбированных низкомолекулярных фракций увеличивается в ряду система III > система II > система I, то есть с ростом концентрации жесткоцепного ТАЦ в смеси.

Концентрационный фактор, влияющий на изменение ММР при адсорбции, хорошо прослеживается при адсорбции неполярного гибкоцепного ПБ. В том случае, когда его концентрация в смеси превышает (система I) или является равной (система II) концентрации второго компонента ТАЦ, адсорбируются высокомолекулярные фракции (рис. 4, в,г). Однако при максимальной концентрации полимерного растворителя (ТАЦ+CH₂Cl₂) (система III) первоначально адсорбированные низкомолекулярные фракции ПБ не замещаются на высокомолекулярные. То есть с ростом концентрации существующая сетка зацеплений в смеси, возрастающая роль конформационной энтропии и преимущественная адсорбция жесткоцепного полимера ТАЦ препятствуют адсорбции высокомолекулярных фракций ПБ.

Анализируя полученные результаты, можно констатировать, что привычное предположение о преимуществен-

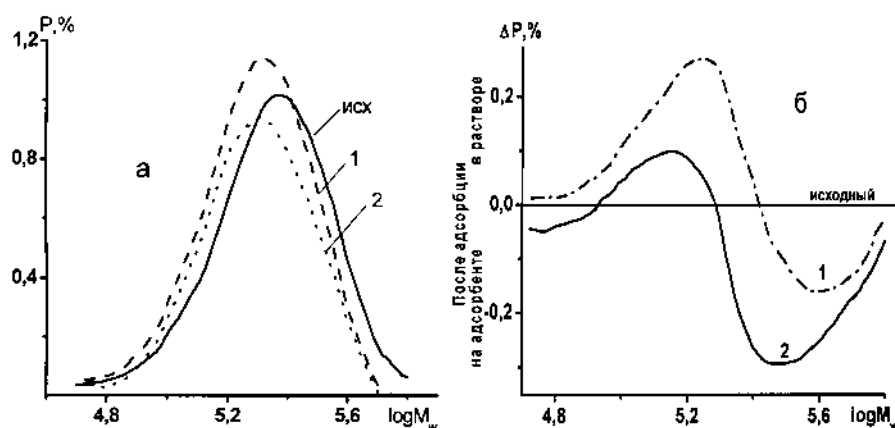


Рис. 3. Изменение ММР ПБ при адсорбции из бинарных растворов различных концентраций: 1 — $C < C^* = 0.025 \text{ г/100 мл}$; 2 — $C > C^* = 1.0 \text{ г/100 мл}$.

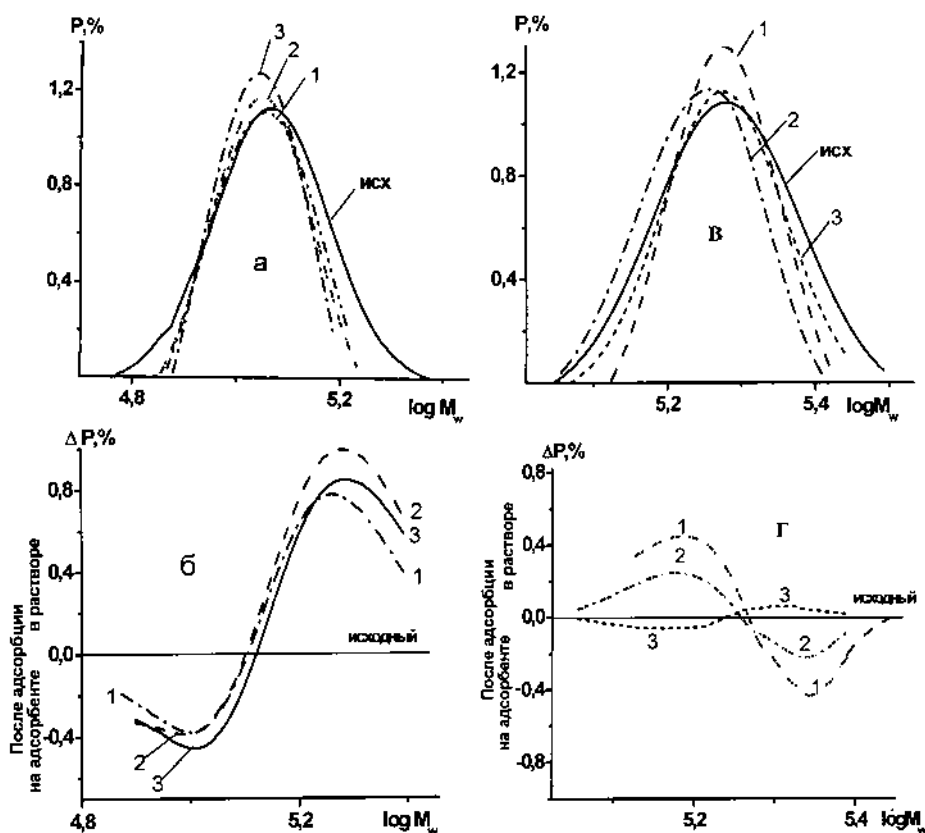


Рис. 4. Изменение ММР ТАЦ (а,б) и ПБ (в,г) после адсорбции из тройных растворов при различных соотношениях полимерных компонентов: 1 — 3ПБ:1ТАЦ = (0.075:0.025) г/100 мл (система I); 2 — 1ПБ:1ТАЦ = (0.025:0.025) г/100 мл (система II); 3 — 1ПБ:3ТАЦ = (0.025:0.075) г/100 мл (система III). а, в — Кривые ММР ТАЦ (а), ПБ (в) исходных и после адсорбции (1–3); б, г — кривые разностей ММР ТАЦ (б), ПБ (г) исходных и после адсорбции.

ной адсорбции высокомолекулярных фракций не всегда оправдано. Из проведенного нами ранее исследования [11] и представленных в настоящей работе данных следует, что адсорбция из бинарных и тройных растворов низкомолекулярных или высокомолекулярных фракций, прежде всего, зависит от сродства полимера к поверхности адсорбента, термодинамической гибкости полимерных цепей и количества твердой фазы в системе, концентрации полимерных компонентов и их соотношения в смеси.

При адсорбции из бинарных растворов характер кривых ММР определяют сродство полимерных компонентов к твердой поверхности и термодинамическая гибкость полимерных цепей. При адсорбции полярного жесткоцепного ТАЦ предпочтительно и необратимо адсорбируются низкомолекулярные фракции, с увеличением количества адсорбента наблюдается адсорбция фрак-

ций и средней молекулярной массы.

При адсорбции неполярного гибкоцепного ПБ поверхность адсорбента в основном содержит высокомолекулярные фракции, а рост соотношения A/V способствует адсорбции и низкомолекулярных фракций.

В случае адсорбции из смеси полимеров, отличающихся параметром термодинамической гибкости (жесткости), поверхность адсорбента будет обогащаться молекулярными фракциями жесткоцепного полимера, что обусловлено его преимущественной адсорбцией. С ростом количества твердой фазы в системе ТАЦ—ПБ— CH_2Cl_2 -аэрозил увеличивается адсорбция низкомолекулярных и фракций средней молекулярной массы жесткоцепного ТАЦ, а адсорбция высокомолекулярных фракций гибкоцепного ПБ уменьшается.

Это свидетельствует о том, что значительная гибкость макромолекул ПБ

дает возможность осуществлять процессы замещения низкомолекулярных фракций на высокомолекулярные в случае бинарных растворов. В то же время для тройных растворов такие замещения несколько затруднены в связи со стерическими препятствиями при наличии сетки зацеплений, образованной кластерами и макромолекулами различной химической природы. При большой жесткости адсорбированных макромолекул ТАЦ, имеющего развернутые (стержнеобразные) конформации, процессы замещения, вероятно, термодинамически невыгодны.

При изучении влияния концентрации на изменение ММР полибутадиена (ПБ) при адсорбции из бинарных растворов был подтвержден факт преимущественной адсорбции высокомолекулярных фракций в области разбавленных растворов и предпочтительной адсорбции низкомолекулярных при увеличении концентрации раствора.

В процессе адсорбции из смеси, когда концентрация полимерного компонента, адсорбирующегося в меньшей степени (ПБ), равна или превышает концентрацию ТАЦ ($C_{\text{ПБ}} \geq C_{\text{ТАЦ}}$), предпочтительно адсорбируются высокомолекулярные фракции ПБ, так же, как и в случае его бинарного раствора при $C < C^*$. В том случае, когда в смеси концентрация ПБ значительно меньше концентрации ТАЦ ($C_{\text{ПБ}} < C_{\text{ТАЦ}}$), замещения низкомолекулярных фракций ПБ на высокомолекулярные не происходит.

Таким образом, при анализе ММР из смеси при разных соотношениях полимерных компонентов необходимо учитывать, прежде всего, концентрацию преимущественно адсорбирующегося компонента, а также полярность и гибкость его полимерных цепей. Такой механизм изменения ММР при адсорбции из смеси обусловлен стерическими препятствиями при наличии сетки зацеплений, образованной кластерами и макромолекулами различной химической природы, что затрудняет процессы замещения низкомолекулярных фракций на высокомолекулярные.

РЕЗЮМЕ. Методом ексклюзивної хроматографії вивчено зміну молекулярно-масового розподілу (ММР) полімерів у результаті адсорбції із бінарних і трійних розчинів в залежності від кількості твердої фази в системі, концентрації полімерних компонентів і їх співвідношення в суміші. Встановлено, що вирішальний вплив на характер зміни ММР має як спорідненість (полярність) полімерних компонентів до поверхні адсорбенту, так і термодинамічна гнучкість полімерних ланцюгів. Зменшення полідисперсності для обох полімерів у розчинах після адсорбції для полярного жорстколанцюгового полімеру триацетату целюлози (ТАЦ) обумовлено в основному переважною адсорбцією низкомолекулярних фракцій, а у випадку неполярного гнучколанцюгового цис-1,4 полібутадієнового каучуку — переходом на поверхню адсорбенту високомолекулярних фракцій. При адсорбції з суміші полімерів, які відрізняються параметром термодинамічної гнучкості, поверхня адсорбенту збагачується молекулярними фракціями жорстколанцюгового полімеру, що пояснюється його переважною адсорбцією.

SUMMARY. The change of a molecular-mass distribution (MMD) of polymers as a result of adsorption from binary and ternary solutions depending on amount of a solid phase in system, concentration of polymeric components and their relation in an intermixture was investigated by a method of size-exclusion chromatography.

Set, that the solving influence on character of change MMD renders as affinity (polarity) of polymeric components to a surface of adsorbent, and thermodynamic pliability of polymeric chains. The apparent diminution of a polydispersity for both polymers in solutions after adsorption for polar stiff polymer of triacetate (TAC) is caused in the basic preferred adsorption of low molecular weight fractions, and in case of nonpolar flexibility cis-1,4 of divinyl rubber — by transferring to a surface of adsorbent of high molecular weight fractions. At adsorption from polymer blend distinguished in parameter of thermodynamic pliability, the surface of adsorbent dress's by molecular fractions stiff polymer that is explained by its preferred adsorption.

1. Kawaguchi M. // Adv. Colloid and Interface Sci. -1990. -**32**, № 1. -P. 1—41.
2. Lin Wu-Yung, Blum Frank D. // Macromolecules. -1998. -**31**, № 13. -P. 4135—4142.
3. Wei Yuanhong, Wang Xiangtian, Liu Hong-lai, Hu Ying // J. E. China Univ. Sci. and Technol. -2000. -**26**, № 4. -P. 417—420.
4. Erica T., Astra Z., Melissa Z. et al. // Macromolecules. -2003. -**36**, № 17. -P. 6497—6502.
5. Wang Xiangtian, Hu Ying Huagong xuebao // J. Chem. Ind. And Eng. (China). -1999. -**50**, № 5. -P. 678—686.
6. Pattanayek S.K., Juvekar V.A. // Macromolecules. -2003. -**36**, № 3. -P. 956—960.
7. Cohen Stuart M.A., Kosgrove T., Vincent B. // Adv. Colloid and Interface Sci. -1986. -**24**. -P. 143—239.
8. Scheutjens J.M.H.M., Fleer G.J. // Eff. Polym. Dispers. Prop. London e.a. -1982. -P. 145—166.
9. Lipatov Yu., Feinerman A., Todosijchuk T. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2000. -**228**. -P. 114—120.
10. Sintes T., Sumithra K., Straude E. // Macromolecules. -2001. -**34**. -P. 1352—1357.
11. Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T. et al. // Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2007. -**299**. -P. 239—246.
12. Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T., Menzheres G. // J. Colloid Interface Sci. -2006. -**294**. -P. 273—280.
13. Lipatov Yu., Chornaya V., Todosijchuk T., Dudarenko G. // Ibid. -2005. -**285**. -P. 525—531.
14. Snyder L.R., Cirland J.J. Introduction to modern liquid chromatography. -New York; Chichester; Brisbane; Toronto: Wiley-Interscience, 1979. -Chap. 12.
15. Kawaguchi M., Kawarabayashi M., Nagata N. et al. // Macromolecules. -1988. -**21**. -P. 1059—1062.
16. Nair P.R.M., Patel K.C., Patel R.D. // Starke. -1976. -**28**, № 8. -P. 267—270.
17. Felter R.E. // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. -1974. -**12**, № 3. -P. 147—151.
18. Felter R.E. // Ibid. -1974. -**12**, № 10. -P. 583—589.