

УДК 541(64+183):544.723.3

Изучение адсорбционно-десорбционных явлений в системе полидиметилсилоксан–полибутадиен–четырёххлористый углерод–аэросил

В.Н. Чорная, Г.Я. Менжерес, А.Н. Горбатенко, **Т.Т. Тодосийчук**

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

Изучена кинетика формирования адсорбционного слоя и десорбционные процессы в растворах смесей полимеров в зависимости от молекулярной массы одного из компонентов смеси. Рассчитаны значения доли связанных сегментов, степени заполнения поверхности, энергии адсорбционного взаимодействия, а также степени десорбции. Обсуждено влияние молекулярной массы на конформации адсорбированных молекул, десорбционную активность преимущественно адсорбирующегося полимера.

Ключевые слова: адсорбция, десорбция, молекулярная масса, доля связанных сегментов, энергия адсорбционного взаимодействия, степень заполнения поверхности.

Введение.

Процессы адсорбции и десорбции макромолекул на границе раздела твердое тело–жидкость имеют большое практическое значение. Зная закономерности этих явлений, можно регулировать процесс очистки (разделения, сепарации) полимерных смесей [1, 2], осуществлять различные модификации полимеров с целью изменения их адгезионных свойств [3], влиять на совместимость полимерных компонентов смеси [4].

Анализ литературных данных [1–4] свидетельствует о том, что процессы адсорбции и десорбции существенно зависят от молекулярной массы полимеров. Однако влияние молекулярной массы при адсорбции из растворов смесей полимеров практически не исследовалось. В частности, неизученными остаются вопросы, связанные с влиянием молекулярной массы одного полимерного компонента на изменение во времени конформационного состояния адсорбированных макромолекул другого компонента.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния молекулярной массы одного из компонентов тройной системы полимер1–полимер2–растворитель с учетом термодинамической совместимости и полярности на кинетику адсорбционно-десорбционных процессов в растворах смесей полимеров.

Экспериментальная часть.

Исследовали системы: полидиметилсилоксан (ПДМС, $M_w = 3\,200$)–четырёххлористый углерод (CCl_4)–аэросил, а также ПДМС–полибутадиеновый каучук (ПБ, $M_w = 3\,000$; $M_w = 130\,000$)– CCl_4 –аэросил.

Исследуемые полимеры гибкоцепные (параметр термодинамической гибкости $\sigma_{ПДМС} = 1,3$; $\sigma_{ПБ} = 1,7$),

несовместимы [5], отличаются между собой полярностью (дипольный момент $\mu_{ПБ} = 0$; $\mu_{ПДМС} > 0$).

Объектами исследования были гели аэросила с адсорбированными полимерами ПДМС и ПБ, полученные при отделении адсорбента из растворов после проведенного нами адсорбционно-кинетического эксперимента [6].

Были изучены гели адсорбента после адсорбции ПДМС из бинарных растворов при концентрациях 0,075; 0,300 и 0,600 г/100 мл и после адсорбции из растворов смесей при тех же концентрациях полимеров и соотношении компонентов 1:1.

Кинетику адсорбции и десорбции изучали при $T = 25\,^\circ\text{C}$ при соотношении адсорбент/раствор, равном 10 мг/мл.

Методически исследование десорбции проводили путем высушивания гелей адсорбента после адсорбционных опытов и добавления в ампулы с адсорбентом чистого растворителя (CCl_4) с учетом сохранения соотношения адсорбент/раствор, равного 10 мг/мл. Исследования по десорбции проводили в том же временном интервале, как и при изучении кинетики адсорбции [6]. По истечении определенного времени (5, 10 ... 600 мин) ампулы вскрывали, степень десорбции (α %) оценивали по изменению концентрации растворов, которую определяли методом ИК-спектроскопии. Концентрацию ПБ определяли по полосе валентных колебаний $-\text{CH}=\text{CH}-$ групп, расположенных в области 3009 см^{-1} (рис. 1, спектр 1). Концентрацию ПДМС – по полосе валентных колебаний $-\text{CH}_2-$ групп при частоте 2964 см^{-1} (рис. 1, спектр 2). Характеристические

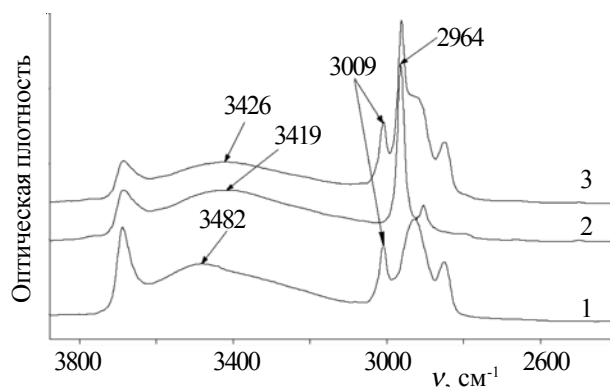


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров гелей аэросила после адсорбции из бинарных растворов ПБ (1) и ПДМС (2), а также их смеси (3) в области валентных колебаний SiOH-групп

полосы исследуемых полимеров, по которым определяли концентрацию в растворах их смесей в ИК-спектре, не перекрываются (рис. 1, спектр 3).

Структура адсорбционного слоя, характеризующаяся конформациями адсорбированных макромолекул, была оценена долей связанных сегментов, непосредственно взаимодействующих с поверхностью. Для определения доли связанных сегментов ПДМС использовали метод ИК-спектроскопии, анализировали область валентных колебаний гидроксильных групп ν_{OH} аэросила (2800–3600 cm^{-1}), аналогично работам [7, 8].

Степень заполнения поверхности характеризуется долей гидроксильных групп аэросила, участвующих в адсорбционном взаимодействии. Для определения степени заполнения поверхности использовали методику, предложенную в работах [8, 9], в которой по данным ИК-спектроскопии оценивали относительную интегральную интенсивность полос связанных и свободных SiOH-групп аэросила в области валентных колебаний.

Энергию адсорбционного взаимодействия рассчитывали по предложенному в работе [10] уравнению и данным ИК-спектроскопии:

$$Q = 4,18 [-1,6 + 0,41(\Delta\nu_{\text{OH}})^{0,5}],$$

где: Q , кДж/моль сегментов – энергия адсорбционного взаимодействия функциональных групп адсорбированного полимера со свободными OH-группами на поверхности адсорбента; $\Delta\nu_{\text{OH}}$, cm^{-1} – смещение валентной полосы в ИК-спектрах при переходе от свободных гидроксильных групп к связанным.

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 экспериментальных результатов.

1. Конформации адсорбированных макромолекул.

Современные представления о процессе установления адсорбционного равновесия, которые следуют из кинетических исследований, состоят в том, что на начальном этапе 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 существующий слой [11, 12].

Следует отметить, что первоначально в процессе установления адсорбционного равновесия адсорбированные макромолекулы стремятся принять равновесную, термодинамически наиболее выгодную конформацию. Скорость таких конформационных изменений влияет на структуру адсорбционного слоя и зависит от величины потенциального барьера, который должна преодолеть свободная полимерная цепь для адсорбции [11].

Более подробную информацию о характере адсорбционных процессов на начальном этапе, а также о динамике изменения конформации адсорбированных макромолекул можно получить, исследуя количество адсорбированного вещества, долю связанных сегментов и степень заполнения поверхности.

В табл. 1 приведены значения доли связанных сегментов (p), характеризующих изменения конформаций адсорбированных молекул, при трех концентрациях ПДМС. Из таблицы следует, что в области сильно разбавленного раствора ($C = 0,075$ г/100 мл), где p приближается к единице, ПДМС адсорбируется на поверхности аэросила практически в плоской конформации. Это предполагает, что молекулы полимера адсорбируются независимо одна от другой, разрешая полимерным цепям расплываться на поверхности, и, таким образом, максимизировать энергетические контакты между их сегментами на поверхности.

При увеличении концентрации ПДМС в растворе ($C = 0,3$ и $0,6$ г/100 мл) p уменьшается, так как появляется ограничение на развертывание полимерных цепей в связи с увеличением взаимодействия между адсорбированными молекулами (“поперечные” взаимодействия). Формируется новая равновесная конформация с меньшим количеством сегментов, находящихся в прямом контакте с поверхностью и большим количе-

Таблица 1. Изменение во времени доли связанных сегментов (p) для ПДМС в бинарных и тройных растворах

Время, мин.	Бинарный раствор (C), г/100 мл			Тройной раствор, ПДМС в смеси с ПБ (C), г/100 мл					
	0,075	0,30	0,60	ПБ, $M_w = 3\ 000$			ПБ, $M_w = 150\ 000$		
				0,075	0,30	0,60	0,075	0,30	0,60
5	0,950	0,90	0,80	0,850	0,80	0,75	0,800	0,75	0,70
600	0,900	0,85	0,75	0,800	0,75	0,70	0,750	0,70	0,65

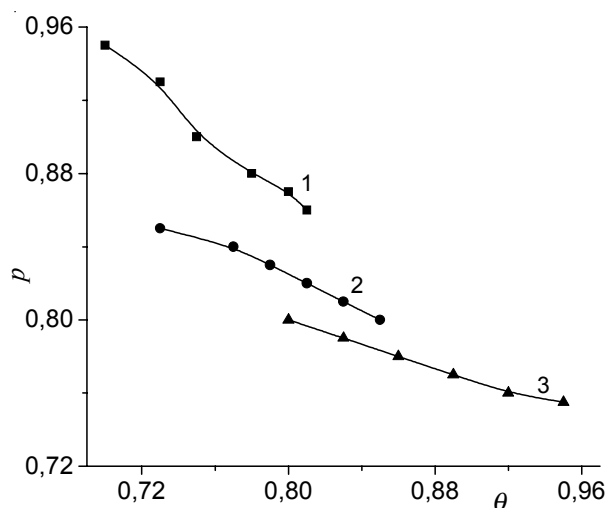


Рис. 2. Зависимость доли связанных сегментов ПДМС от степени покрытия поверхности при адсорбции из: бинарных растворов (1) и из смеси с ПБ (2, 3) молекулярной массы 3 000 и 150 000 соответственно

ством последовательностей сегментов, вытянутых в объем раствора.

Концентрационные изменения во времени доли связанных сегментов дополняются полученными значениями степени заполнения поверхности адсорбента (θ). По мере заполнения поверхности наблюдается резкое уменьшение p (рис. 2, кривая 1), свидетельствующее об изменении конформационных состояний адсорбированных молекул с целью достижения равновесных значений. Кроме того, важным фактором, влияющим на уменьшение p при высоких степенях заполнения, являются взаимодействия между адсорбированными молекулами [7, 13], препятствующие формированию развернутых, плоских конформаций.

Высокая адсорбционная активность ПДМС по отношению к аэросилу, что подтверждается полученными величинами адсорбции [6] и значениями p (табл. 1), обусловлена образованием водородных связей между кислородом в главной цепи полимера и гидроксильными группами на поверхности адсорбента [14, 15]. Энергия адсорбционного взаимодействия, рассчитанная нами для ПДМС из ИК-спектров по смещению полос валентных колебаний гидроксильных групп на поверхности аэросила от свободных к связанным, составляет 24,5 кДж/моль, что соответствует водородной связи

[14, 15]. В данном адсорбционном исследовании представлялась важной оценка динамики изменения энергии адсорбционного взаимодействия. Было установлено, что в процессе установления равновесия энергия адсорбционного взаимодействия несколько уменьшается (табл. 2). Этот результат прогнозируемый и связан с тем, что при достижении равновесной конформации макромолекула связывается с поверхностью меньшим числом сегментов, что подтверждается значениями p (табл. 1).

При рассмотрении адсорбционно-кинетических данных из растворов смесей полимеров необходимо учитывать специфику структурообразования в таких системах. В общем случае в тройных растворах полимер-полимер-растворитель, когда полимерные компоненты несовместимы между собой, проявляется тенденция к увеличению плотности флуктуаций за счет повышения степени ассоциации каждого компонента смеси в присутствии другого полимера [16, 17]. Присутствие второго полимерного компонента в смеси и увеличение его концентрации приводит к резкому уменьшению значения второго вириального коэффициента $A_{2(1+3)}$ вследствие ухудшения термодинамического качества растворителя [16, 17]. Ухудшение термодинамического качества растворителя (полимер+растворитель) усиливает процессы ассоциации каждого компонента в смеси.

Исследуемые полимеры ПДМС и ПБ являются несовместимыми, и с ростом молекулярной массы ПБ их совместимость ухудшается, а параметр термодинамического взаимодействия полимер-полимер (χ_{23}) соответственно увеличивается [18].

При изучении структуры адсорбционного слоя в исследуемой нами системе ПДМС-ПБ- CCl_4 -аэросил было также установлено уменьшение p ПДМС с ростом молекулярной массы ПБ (табл. 1), которое в процессе установления адсорбционного равновесия способствует адсорбции вновь поступающих из объема раствора молекул ПДМС. На такие конформационные перестройки в адсорбционном слое, увеличивающие адсорбционную активность ПДМС, благоприятно влияют несовместимость компонентов, ухудшение термодинамического качества полимерного растворителя (ПБ- CCl_4), агрегация макромолекул ПБ и возникающие взаимодействия между адсорбированными молекулами ПДМС.

Полученные данные по адсорбции ПДМС из смеси

Таблица 2. Изменение во времени энергии адсорбционного взаимодействия (Q), теплоты адсорбции ($Q_{\text{адс.}} \cdot p$) для систем ПДМС- CCl_4 -аэросил и ПДМС-ПБ- CCl_4 -аэросил

Время, мин.	Бинарный раствор		Тройной раствор			
	$Q_{\text{ПДМС}}$, кДж/моль	$Q_{\text{адс. (ПДМС)}}$, кДж/моль	$M_w = 3\ 000$		$M_w = 150\ 000$	
			$Q_{\text{см.}}$, кДж/моль	$Q_{\text{адс. (см.)}}$, кДж/моль	$Q_{\text{см.}}$, кДж/моль	$Q_{\text{адс. (см.)}}$, кДж/моль
5	24,5	19,6	21,5	16,0	20,5	14,3
600	24,0	18,0	21,0	14,7	20,0	13,0

при разной молекулярной массе ПБ [6] хорошо дополняют и объясняют зависимости p от степени заполнения поверхности, представленные на рис. 2. Установленное увеличение адсорбции ПДМС в смеси с ростом молекулярной массы ПБ [6] объяснялось увеличением степени заполнения поверхности за счет адсорбции вновь адсорбирующихся макромолекул в процессе установления равновесия. Такой механизм формирования равновесного адсорбционного слоя осуществляется в результате изменения конформации адсорбированных макромолекул от плоских (первичное связывание с поверхностью) до более свернутых с меньшим числом контактов сегмент–поверхность (уменьшается p).

Формирование равновесных конформаций адсорбированных макромолекул предусматривает определенную степень их ориентации в плоскости адсорбента в соответствии с требованием минимума внутренней энергии системы. Протекание таких процессов определяется, прежде всего, величиной свободной поверхности, доступной для вновь адсорбирующихся полимерных молекул, гибкостью макроцепи, а также зависит от плотности упаковки макромолекул на поверхности.

По химической природе ПДМС является самым гибким полимером, поэтому можно предположить, что процессы диффузии макромолекул ПДМС из объема раствора и первичное связывание их с поверхностью, вхождение дополнительных молекул в образовавшийся адсорбционный слой, встраивание их в структуру адсорбционного слоя с целью достижения равновесных конформаций протекает быстро. А увеличение несовместимости ПДМС с ПБ с ростом молекулярной массы ПБ [18], вероятно, только способствует адсорбционной активности ПДМС, о чем и свидетельствуют полученные кинетические зависимости

адсорбции [6].

2. Десорбционные явления.

Десорбционные исследования дают возможность оценить обратимость адсорбции, судить о прочности связей между полимером и адсорбентом. Анализ литературных данных [19, 20] свидетельствует о том, что процессы десорбции существенно зависят от концентрации растворов. Если в разбавленных растворах десорбция протекает медленно или вообще не наблюдается, то в концентрированных растворах идет быстро и часто до конца. Данное явление объясняется прочностью адсорбционных связей, возникающих при адсорбции из разбавленных и более концентрированных растворов, что обусловлено различными конформациями адсорбированных макромолекул при $C^* < C \leq C^*$.

На рис. 3 представлены экспериментальные результаты исследования десорбции из бинарных (ПДМС– CCl_4) и тройных (ПДМС–ПБ– CCl_4) растворов.

Аналогично данным, представленным нами ранее [21], полученные результаты по десорбции согласуются с литературными данными о необратимости адсорбции в области разбавленных растворов. При наименьшей из исследованных концентраций 0,075 г/100 мл ($C \ll C^*$) десорбция не наблюдается ни из бинарных, ни из тройных растворов. В растворах таких концентраций, где находятся, в основном, изолированные макромолекулы, реализуются максимально плоские (развернутые) конформации адсорбированных макромолекул с наибольшим числом контактов сегмент–поверхность. Эти данные по десорбции хорошо согласуются с данными по определению p , именно для этой концентрации получены наибольшие значения p (табл. 1; $p = 1$).

При изучении динамики десорбции из бинарных растворов больших концентраций (0,3 и 0,6 г/100 мл) (рис. 3а, б) получены немонотонные кривые (α и

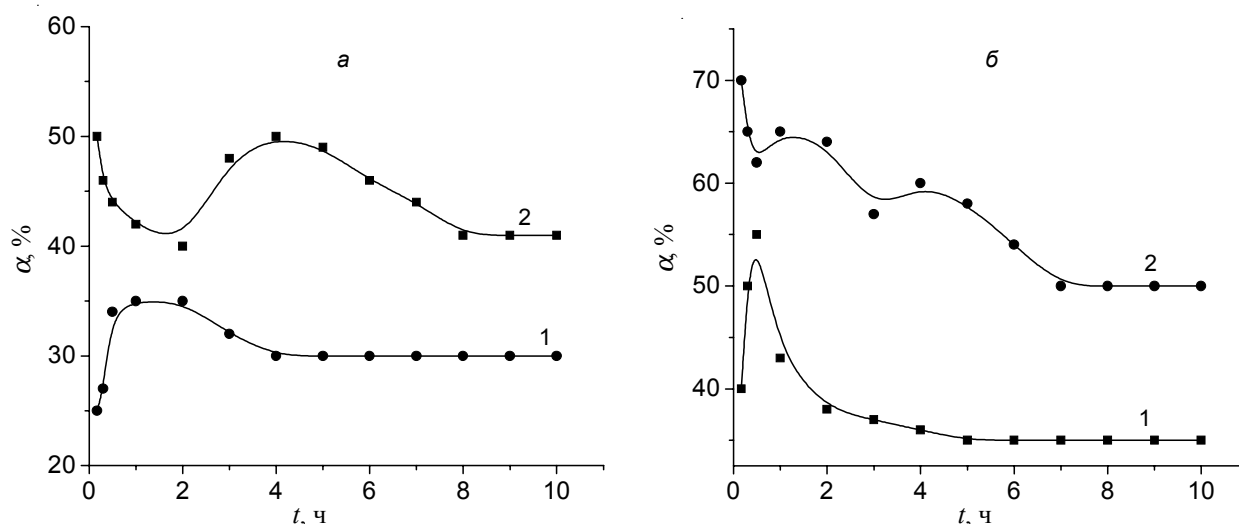


Рис. 3. Кинетические зависимости степени десорбции (α) для концентраций ПДМС 0,3 и 0,6 г/100 мл (1, 2 соответственно) в бинарном растворе (а); в смеси с ПБ (б) при концентрации ПДМС 0,3 г/100 мл и молекулярных массах ПБ: 3000 и 150000 (1, 2 соответственно)

min), свидетельствующие о постоянно происходящих динамических процессах десорбция–адсорбция. Представленные на рис. 3а, б зависимости согласуются с результатами изучения адсорбционно-десорбционных явлений в системе ПДМС–гептан–SiO₂, где экспериментальные кривые также содержат несколько минимумов [22]. Кроме того, авторы статьи [22] при изучении механизма десорбционного процесса ПДМС показали, что перед десорбцией полимерные цепи значительно удлиняются. Из полученных нами экспериментальных данных следует, что степень десорбции из бинарных растворов ПДМС зависит от концентрации и увеличивается с ее ростом. Вместе с тем, полученные значения параметра α для исследуемой концентрационной области находятся в пределах 60–35 %, что свидетельствует о сильном адсорбционном взаимодействии гибкоцепного полярного ПДМС с активными центрами адсорбента. В пользу такого объяснения свидетельствуют и литературные данные [23] о необратимой адсорбции ПДМС на кремнеземе даже из концентрированных растворов.

Исследуемые растворы ПДМС при данных концентрациях являются сильно разбавленными, поскольку $C_{\text{ПДМС}}^* = 9,5 \text{ г/100 мл}$ [24]. В таком случае существующие в растворе изолированные молекулы ПДМС имеют возможность “многоточечного” связывания с поверхностью адсорбента, принимать развернутые конформации, что и подтверждается значениями p (табл. 1, рис. 2). Этим и объясняется затрудненность десорбционных процессов ПДМС, поскольку десорбция возможна лишь при разрыве всех связей одновременно, что требует больших энергетических затрат [25].

Изучение десорбционных явлений в системе ПДМС–ПБ–CCl₄–аэросил показало влияние молекулярной массы одного из компонентов (ПБ) на степень десорбции другого компонента (ПДМС). Прежде всего следует отметить, что между степенью десорбции и величиной молекулярной массы ПБ существует прямолинейная зависимость: максимальная десорбция наблюдается при наибольшем значении молекулярной массы ПБ ($M_w = 150\,000$). Адсорбированным молекулам ПДМС из тройных систем труднее разорвать связи сегмент–поверхность (десорбироваться), когда в растворах смесей полимеров находится ПБ наименьшей молекулярной массы ($M_w = 3\,000$). Процесс динамической десорбции, происходящий внутри адсорбционной системы, зависит, прежде всего, от конформации адсорбированных макромолекул. С ростом молекулярной массы ПБ ($M_w = 150\,000$) доля связанных сегментов ПДМС в смеси уменьшается (табл. 1), что и способствует десорбционным явлениям. Следует отметить, что степень десорбции ПДМС из смеси выше, чем в случае десорбции из бинарных растворов, и увеличивается с ростом молекулярной массы ПБ.

Полученные десорбционные результаты ПДМС из растворов смесей с различной молекулярной массой

ПБ хорошо объясняются не только величиной энергии адсорбционного взаимодействия, но и, в большей степени, значениями теплоты адсорбции. Следует иметь в виду, что в отличие от адсорбции низкомолекулярных веществ, при адсорбции полимерных молекул только часть сегментов (p) реально взаимодействует с активными центрами адсорбента. Поэтому именно теплотой адсорбции, которая характеризует адсорбцию макромолекулы в целом с учетом непосредственно взаимодействующих сегментов, можно объяснить десорбционные процессы.

Реальную теплоту адсорбции рассчитывали по формуле [26]:

$$Q_{\text{адс}} = p \times Q,$$

где: $Q_{\text{адс}}$ – теплота адсорбции (кДж/моль); p – доля связанных сегментов; Q – энергия адсорбционного взаимодействия (кДж/моль).

В табл. 2 представлены значения теплоты адсорбции как из бинарных, так и тройных растворов для двух значений молекулярных масс ПБ в начале и в конце десорбционно-адсорбционного эксперимента. Анализ этих данных четко показывает, что между степенью десорбции и теплотой адсорбции в зависимости от молекулярной массы ПБ существует антибатная зависимость. С ростом молекулярной массы ПБ уменьшение доли связанных сегментов свидетельствует о том, что конформации адсорбированных макромолекул характеризуются меньшим числом связей сегмент–поверхность. В связи с этим вероятность отрыва адсорбированных цепей ПДМС от активных центров адсорбента увеличивается с ростом молекулярной массы ПБ. Кроме того следует отметить, что процессы повторной адсорбции (реадсорбции) после этапа предварительной десорбции интенсивнее наблюдаются в растворах смесей полимеров, что, вероятно, связано с термодинамической несовместимостью компонентов [5], полной десорбцией слабо адсорбирующегося компонента (ПБ) [6] и сильным сродством полярного ПДМС к поверхности аэросила.

Из представленных зависимостей (рис. 3а, б) исследования десорбционных явлений в бинарных и тройных растворах следует, что процесс десорбции является медленным. Препятствием к десорбции в области сильно разбавленных растворов выступает как конформационный фактор, так и значительное сродство ПДМС с активными центрами адсорбента, что подтверждается значениями энергии адсорбционного взаимодействия и теплоты адсорбции (табл. 2). В то же время, с увеличением молекулярной массы одного из компонентов смеси (ПБ) десорбционные процессы полярного преимущественно адсорбирующегося компонента (ПДМС) возрастают.

Выводы.

В данной работе представлена общая картина динамики процессов адсорбции–десорбции для несовместимых полимеров, характеризующихся различной

функциональностью (полярностью) с учетом влияния молекулярной массы одного из компонентов.

При изучении структуры адсорбционного слоя в системе ПДМС– CCl_4 –аэросил было установлено уменьшение как доли связанных сегментов, так и энергии адсорбционного взаимодействия, что объясняется уменьшением числа контактов сегмент–поверхность при формировании равновесных конформаций адсорбированных макромолекул.

Уменьшение доли связанных сегментов с ростом молекулярной массы ПБ было установлено также и для системы ПДМС–ПС– CCl_4 –аэросил, что, прежде всего, связано с ухудшением термодинамической

совместимости полимерных компонентов.

Данные по десорбции свидетельствуют о непосредственной зависимости десорбционных явлений в растворах смесей от молекулярной массы одного из компонентов: десорбция преимущественно адсорбирующегося полярного компонента (ПДМС) увеличивается с ростом молекулярной массы другого неполярного полимера (ПБ).

Полученные значения доли связанных сегментов для полидиметилсилоксана в смеси с полибутадиеном свидетельствуют о большей возможности разрыва связи сегмент–поверхность с ростом молекулярной массы полибутадиена.

Литература

1. Son Hoai Nguen, Berek D. // Colloids and Surfaces. A: Physicochem. and Eng. Aspects. - 2000. - **162**, N 1. - P. 75-87.
2. Lee H.C., Chang T. // Macromolecules. - 1996. - **29**, N 22. - P. 7294-7294.
3. Fowkes F.M. // J. Adhes. Sci. Technol. - 1987. - **1**. - P. 7-12.
4. Fleer G.J., Cohen Stuart M.A., Scheutjens J.M. H.M., Cosgrove T., Vincent B. // Polymers at Interfaces; Chapman and Hall: London, 1993.
5. Нестеров А.Е., Лунатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. - Киев: Наук. думка, 1987. - 168с.
6. Чорная В.Н., Менжерес Г.Я., Тодосийчук Т.Т. Влияние полибутадиена различной молекулярной массы на кинетику адсорбции полидиметилсилоксана из растворов их смесей. - Укр. хим. журн. - 2015. - **81**, № 5. - С. 55-62.
7. Brebner K.I., Brown G.R., Chahal R.S. // Polymer. - 1981. - **22**, N 1. - P. 56-61.
8. Kawaguchi M., Kawarabayashi M., Nagata N., Kato T., Yoshioka A., Takahashi A. // Macromolecules. - 1988. - **21**, N 8. - P. 1059-1062.
9. Yamagiwa S., Kawaguchi M., Kawarabayashi M., Kato T., Takahashi A. // Macromolecules. - 1989. - **22**, N 9. - P. 2199-2203.
10. Dietz E. // Makromol. Chem. - 1976. - **177**. - P. 2113-2137.
11. Bijsterbosch H.D., Cohen Stuart M.A., Fleer G.J. // Macromolecules. - 1998. - **31**, N 26. - P. 9281-9294
12. Kelnar I., Kotek J., Munteanu B.S., Fortelny I. // J. Appl. Polym. Sci. - 2003. - **89**, N 13. - P. 3647-3651.
13. Brebner K.I., Chahal R.S., St.-Pierre L.E. // Polymer. - 1980. - **21**, N 5. - P. 533-540.
14. Smith James S., Borodin O., Smith G.D., Kober Ed. M. // J. Polym. Sci. Part B. - 2007. - **45**, N 13. - P. 1599-1615.
15. Koum Rami Al., Vaultot C., Sohwartz D., Hirn M.-P., Haiclar B. // J. Polym. Sci. Part B. - 2010. - **48**, N 22. - P. 2371-2378.
16. 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.
17. Кулезнев В.Н., Wolf В.А., Пожарнова Н.А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. - 2002. - **44**, № 3. - С. 512-515.
18. Allen G., Gee G., Nicholson J.P. // Polymer. - 1961. - **2**, N 1. - P. 8-17.
19. Zajac R., Chakrabarti A. // J. Chem. Phys. - 1996. - **104**, N 6. - P. 2418-2437.
20. Sanyal A., Norsten T. b., Uzun O., Rotello V. M. // Langmuir. - 2004. - **20**, N 14. - P. 5958-5964.
21. Чорная В.Н., Тодосийчук Т.Т., Менжерес Г.Я. // Укр. хим. журн. - 2010. - **76**, № 3. - С. 64-71.
22. Senden T.J., Di Meglio J.-M., Auroy P. // Eur. Phys. J. - 1998. - **3**, N 2. - P. 211-216.
23. Awray L., Cruiz M., Auroy Ph. // J. Phys. Sec. 2 - 1992. - **2**, N 5. - P. 1133-1140.
24. Лунатов Ю.С., Тодосийчук Т.Т., Чорная В.Н. // Успехи химии. - 1994. - **64**, № 5. - С. 497-504.
25. Гунько В.М. // Теоретическая и экспериментальная химия. - 2000. - **36**, № 1. - С. 1-29.
26. Lipatov Yu., Chornaya V., Menzheres G., Todosijchuk T. // J. Colloid Interface Sci. - 2004. - **272**, N 2. - P. 281-287.

Поступила в редакцию 17 апреля 2015 г.

Вивчення адсорбційно-десорбційних явищ у системі полідиметилсилоксан-полібутадиєн-чотирихлористий вуглець-аеросил

*В.М. Чорна, Г.Я. Менжерес, О.М. Горбатенко, **T.T. Todosiichuk***

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

Вивчена кінетика формування адсорбційного шару і десорбційні процеси в розчинах сумішей полімерів залежно від молекулярної маси одного із компонентів суміші. Розраховані значення частки зв'язаних сегментів, ступеня заповнення поверхні, енергії адсорбційної взаємодії, а також ступеня десорбції. Обговорено вплив молекулярної маси на конформації адсорбованих молекул, десорбційну активність полімеру, який переважно адсорбується.

Ключові слова: адсорбція, десорбція, молекулярна маса, доля зв'язаних сегментів, енергія адсорбційної взаємодії, ступінь заповнення поверхні.

Study of the adsorption-desorption phenomena in the system polydimethylsiloxane-polybutadiene-carbon tetrachloride-aerosil

*V.N. Chornaya, G.Ya. Menzheres, A.N. Gorbatenko, **T.T. Todosiichuk***

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkive shose, Kyiv, 02160, Ukraine

Kinetics both the desorption layer formation and desorption processes has been studied depending on the molecular mass of one of the mixture component. Values of bound segment fraction, surface coverage, energy of adsorption interaction, and the degree of desorption were calculated. The influence of the molecular mass of polymers on the conformation and desorption activity of the preferably adsorbed polymer is discussed.

Key words: adsorption, desorption, molecular mass, values of bound segment fraction, energy of adsorption interaction, surface coverage.