

Е. Д. ЯХНИН, Э. И. АВЕРБАХ, О. И. ЛЮБОМИРОВА

## КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ КРИВЫЕ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 15 I 1971)

Изучение контактного взаимодействия между различными твердыми поверхностями важно для управления процессами переработки и улучшения свойств разнообразных дисперсных систем (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Представляло интерес исследовать контактное взаимодействие в наполненных полимерных растворах — системах, широко распространенных в виде различных технологических дисперсий (лакокрасочных материалов, клеев и т. п.), с этой стороны никем до сих пор не изучавшихся.

Исследование проводилось на модельных системах, в которых роль наполнителя (пигмента) в полимерном растворе выполняли полированная пластинка и наносимые на нее сферические частицы; пластинки и частицы (размером в несколько десятков микрон) изготовлялись из одного и того же материала (стекла, а также рутила). Время формирования контактов в случае истинных полимерных растворов определялось временем, необходимым для образования адсорбционного полимерного слоя (<sup>3</sup>), а в пересыщенных растворах полимеров — временем, необходимым для выделения из раствора новой полимерной фазы (<sup>4</sup>). Прочность контактов в истинных растворах определялась методом наклона пластинки, а в условиях выделения полимерной фазы — методом центрифугального отрыва частиц от пластинки (<sup>2</sup>, <sup>5</sup>). Величина прочности данной совокупности контактов характеризовалась силой, при которой отрывалось 50% всех нанесенных на пластинку частиц. Эта сила находилась из интегральных кривых распределения доли оторвавшихся частиц по величине силы отрыва.

Были получены полные кривые контактного взаимодействия между твердыми поверхностями в растворах полимеров, т. е. кривые, характеризующие изменение этого взаимодействия по мере изменения степени насыщенности раствора полимером с переходом от истинных к пересыщенным полимерным растворам. При этом изменение степени насыщенности и пересыщения системы достигалось различными путями: изменением концентрации раствора, изменением температуры и добавкой нерастворителя.

На рис. 1 приведены примеры полных кривых контактного взаимодействия, концентрационной (1) и температурной (3) между стеклами поверхностями в растворе кристаллизующегося полимера — полиамида. Аналогичная картина наблюдалась в толуольных растворах полиэтилена.

Полные кривые контактного взаимодействия, независимо от их типа, т. е. независимо от того, какой параметр состояния изменялся в опыте — концентрация или температура, — в растворах кристаллизующихся полимеров состоят из двух участков. Первый участок — слабого (и притом уменьшающегося с концентрацией) взаимодействия (<sup>3</sup>) соответствует диапазону концентраций и температур, при которых полимер находится в системе в растворенном состоянии. Вторым участком — резкого увеличения взаимодействия — отвечает диапазону концентраций и температур, при которых происходит выкристаллизовывание полимера. Точка перехода от первого участка ко второму (на кривых 1 и 3 показана пунктиром) соответствует переходу через линию фазового равновесия (кристаллизации) на диаграмме состояния системы.

Ослабление контактного взаимодействия в условиях, когда формирование контактов происходит при образовании на твердых поверхностях адсорбционных слоев полимера и отсутствии выделения в системе полимерных кристаллов, как было показано проведенными экспериментами (2), имеет место во многих системах. Это ослабление связано, по-видимому, с антропийным отталкиванием между макромолекулами, образующими адсорбционные слои на контактирующих поверхностях (6, 7). Чем выше концентрация полимера в растворе, тем выше адсорбция и больше снижаются силы взаимодействия между контактирующими поверхностями; минимальное взаимодействие наблюдается при образовании насыщенных адсорбционных слоев (3). При значительном повышении концентрации полимера может произойти переход через линию фазового равновесия раствора и система перейдет в состояние, соответствующее второму из рассматриваемых нами случаев.

Для формирования контактов в этом — втором случае важно, что выделяющиеся в системе полимерные кристаллики возникают и растут не только в объеме жидкой среды, но и на поверхности частиц наполнителя, иногда даже преимущественно на поверхности частиц наполнителя (8). Это приводит к образованию в контактных зонах сростков из полимерных кристаллов (9-11), следствием чего и является повышение прочности связи между частицами наполнителя и пластинкой в сотни, тысячи и более раз (12). Прочность контактов определяется числом и размерами выделившихся в контактных зонах кристалликов; таким образом, факторы, способствующие увеличению пересыщения полимерного раствора, будут способствовать увеличению размеров полимерных кристаллических сростков и, следовательно, повышению прочности связи между частицами. Определенное значение имеет, конечно, и адгезия полимерных кристалликов к контактирующим поверхностям, ее величина будет сказываться на крутизне наклона того участка полной кривой контактного взаимодействия, который соответствует гетерогенной области на фазовой диаграмме состояния системы.

В растворах аморфных полимеров полная кривая контактного взаимодействия между твердыми поверхностями, как правило, должна иметь такой же вид, как и в растворах кристаллизующихся полимеров. Это относится прежде всего к случаю, когда полимерная аморфная фаза выделяется из раствора в виде достаточно густых образований, которые закрепляются на контактирующих поверхностях и затрудняют отрыв частиц от пластинки (или друг от друга, если это происходит в объемной структуре). Такие кривые взаимодействия мы получили, например, в водно-спиртовых растворах полиакриламида. При выделении же аморфной фазы в виде жидкоподвижных капель основную роль начинают играть капиллярные явления, что в ряде случаев приводит к вырождению установленной зави-

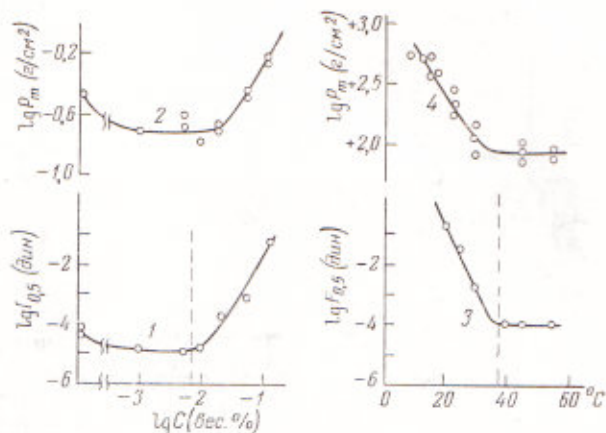


Рис. 1. Полные концентрационная (1) и температурная (3) (при концентрации 2%) кривые контактного взаимодействия между стеклянными частицами и пластинкой в спиртовых растворах полиамида и кривые прочности дисперсной структуры из частиц кварца (2 и 4) в таких же растворах.  $P_m$  — предельное напряжение сдвига,  $F_{0.5}$  — средняя прочность контактов,  $C$  — концентрация полиамида

симости, которое выражается в исчезновении подъема на кривой контактного взаимодействия, т. е. в отсутствии какого-либо упрочнения контактов, несмотря на переход системы в гетерогенную область — на выделение в системе фазовых полимерных образований.

На рис. 2 приведены полные кривые контактного взаимодействия между рутильными шариками и пластинкой в растворах полистирола в циклогексане (1) и полиуретана в смеси диметилформамида с водой (3).

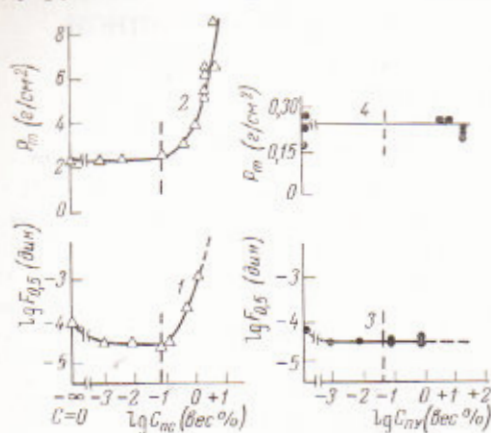


Рис. 2. Полные кривые контактного взаимодействия (1 и 3) между рутильными частицами и пластинкой и кривые прочности (2 и 4) рутильных суспензий. 1, 2 — в растворах полистирола, 3, 4 — в растворах полиуретана

концентрации даже после выделения полимерной фазы (соответствующая концентрация также указана пунктиром) не приводит к заметному изменению взаимодействия, кривая идет параллельно оси абсцисс.

Такие различия в ходе кривых и величинах взаимодействия обусловлены большой ролью в этом случае избирательного смачивания поверхности частиц и пластинки выделившимися каплями полимерной фазы, а также величины свободной энергии на поверхности раздела между этими каплями и окружающим их раствором. Как было установлено микроскопически, в растворах полистирола выделившиеся «полимерные» капли хорошо смачивают поверхность рутильных частиц и пластинки (рис. 3а), образуя краевой угол порядка  $45^\circ$ , наоборот, в растворах полиуретана выделившиеся «полимерные» капли плохо смачивают контактирующие поверхности (рис. 3б), образуя краевые углы порядка  $120^\circ$ . При малом поверхностном натяжении на границе капля — раствор (в обоих случаях порядка нескольких эрг/см<sup>2</sup>) такое различие в смачивании оказывается решающим<sup>(13)</sup>. Капиллярные мостики, образованные «полистирольными» каплями, имеют вогнутые мениски и стягивают частицы и пластинку, что сказывается на силе, требующейся для их отрыва. В полиуретановой системе, вследствие выпуклости менисков, капиллярные мостики практически не препятствуют отрыву частиц и, следовательно, не влияют на контактное взаимодействие.

Полные кривые контактного взаимодействия как в растворах кристаллизующихся полимеров, так и в растворах аморфных полимеров, хорошо согласуются с кривыми изменения прочности объемной структуры, образованной такими же частицами в растворах тех же полимеров. На рис. 1 и 2 наряду с полными кривыми контактного взаимодействия приведены кривые прочности объемных структур для сферических частиц кварца в растворах полиамида (рис. 1, 2 и 4) и рутила в растворах полистирола (рис. 2, 2) и полиуретана (рис. 2, 4). Такое соответствие было обнаружено и в растворах других полимеров.

логексане (1) и полиуретана в смеси диметилформамида с водой (3). В обоих случаях при расслоении раствора «полимерная» фаза (насыщенный раствор растворителя в полимере) выделяется в виде жидкоподвижных капель (рис. 3 а, б). В растворах полистирола при пересечении линии фазового равновесия (соответствующая точка на рис. 2 указана пунктиром) на кривой появляется изгиб, и с увеличением концентрации и, следовательно, количества выделившейся полимерной фазы контактное взаимодействие быстро возрастает, как это наблюдалось в растворах кристаллизующихся полимеров (рис. 1). В растворах полиуретана такого подъема нет; после некоторого спада — при малых концентрациях — дальнейшее увеличение

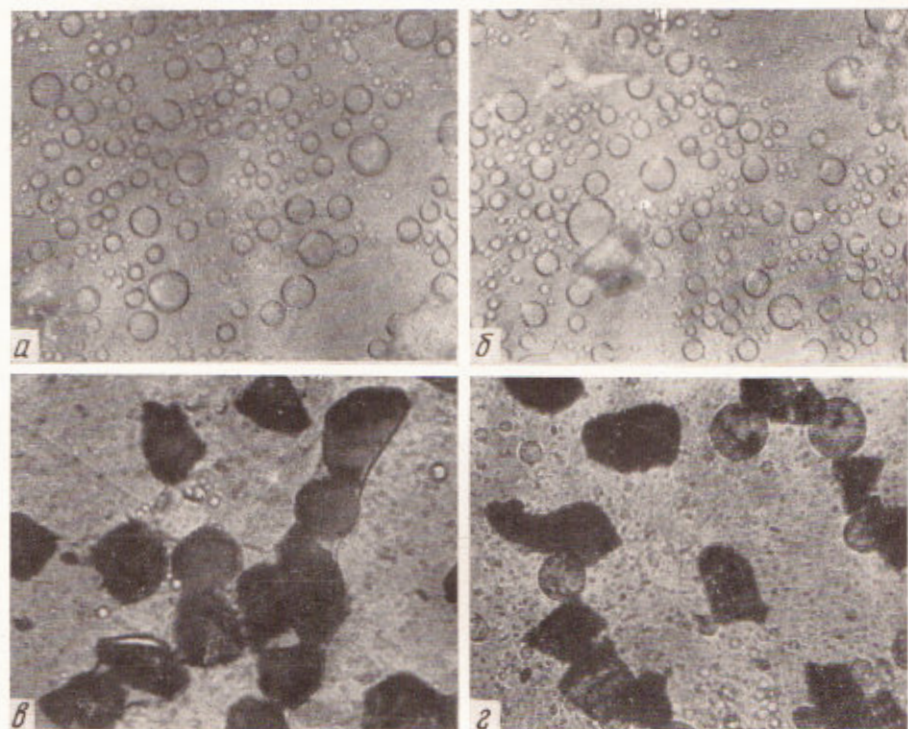


Рис. 3. Жидкоподвижные капли дисперсной фазы в расслоившихся растворах полистирола в циклогексане (а) и полиуретана в диметилформамиде (б) и в присутствии частиц рутила в растворах полистирола (в) и полиуретана (г). 150 ×

Таким образом, полные кривые контактного взаимодействия позволяют указать рациональный путь управления свойствами концентрированных суспензий наполнителей и пигментов и других дисперсных материалов в растворах полимерного связующего. Он должен быть основан на изучении диаграммы фазового состояния данного полимерного раствора и заключаться в переводе системы из одной области диаграммы в другую путем изменения концентрации полимера, температуры системы или состава растворителя. Это должно позволить получать структуры нужного типа (тиксотропные, коагуляционные, структуры или нетиксотропные кристаллизационные и конденсационные структуры) с требуемыми механическими характеристиками; при этом для некоторых аморфных полимеров важно учитывать избирательное смачивание выделяющимися фазовыми образованиями частиц данного наполнителя.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
24 XII 1970

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт комплексных проблем полиграфии  
Москва

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. А. Ребиндер, В сборн. Физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», 1966, стр. 3. <sup>2</sup> Г. И. Фукс, Докл.-обзор: Исследование влияния состава граничных слоев на коагуляционные и фрикционные взаимодействия и улучшение смазочных материалов, 1965. <sup>3</sup> Е. Д. Яхнин, Э. И. Авербах, ДАН, 198, № 6 (1971). <sup>4</sup> Э. И. Авербах, Кандидатская диссертация, М., 1970. <sup>5</sup> А. Д. Зимон, Адгезия пыли и порошков, М., 1967. <sup>6</sup> D. J. Meier, J. Phys. Chem., 71, № 6, 1861 (1967). <sup>7</sup> E. J. Clayfield, E. C. Lumb, J. Coll. and Interf. Sci., 22, № 3, 269 (1966). <sup>8</sup> Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, Э. И. Евко, Колл. журн., 29, № 4, 606 (1967); Высокомолек. соед., 11Б, № 10, 722 (1969). <sup>9</sup> Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, Э. И. Евко, ДАН, 176, № 2, 385 (1967). <sup>10</sup> Е. Д. Яхнин, В кн. Поверхностные явления в полимерах, Киев, 1970, стр. 128. <sup>11</sup> E. D. Yakhnin, Yu. V. Egorova et al., J. Crystal Growth, 5, № 3, 184 (1969); Высокомолек. соед., 12А, № 4, 771 (1970). <sup>12</sup> Е. Д. Яхнин, Э. И. Авербах, А. Б. Таубман, Колл. журн., 30, № 5, 788 (1968). <sup>13</sup> R. A. Fisher, J. Agr. Sci., 16, 492 (1926).