

Е. Д. ЯХНИН, Э. И. АВЕРБАХ

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ  
ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ В УСЛОВИЯХ АДсорбЦИИ  
НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ МОЛЕКУЛ ПОЛИМЕРОВ**

*(Представлено академиком П. А. Ребиндером 30 XI 1970)*

Исследование контактного взаимодействия между твердыми частицами в растворах полимеров представляется важным, как для понимания общего механизма стабилизации и дестабилизации дисперсных систем, так и для выяснения механизма происходящих в таких системах процессов структурообразования (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Ранее (<sup>3</sup>), на примере наполненных спиртовых растворов полиамида, было показано, что в принципе могут иметь место два крайних случая влияния полимера на контактное взаимодействие между находящимися в растворе твердыми частицами: 1) при выделении в системе (и, следовательно, в контактной зоне) полимерной фазы и образовании между контактирующими частицами фазовых полимерных сростков (при этом сила связи между частицами может возрастать в тысячи и десятки тысяч раз (<sup>4</sup>)); 2) при образовании на контактирующих поверхностях адсорбционных слоев полимера (при отсутствии его выделения в виде новой фазы). В этом последнем случае изменение сил связи между частицами никто прямыми методами не изучал.

Можно предполагать, что образование адсорбционного слоя полимера приведет к ослаблению контактного взаимодействия вследствие стабилизирующего действия адсорбционных слоев (<sup>1</sup>, <sup>5</sup>). Однако имелись основания считать, что адсорбция полимерных молекул на соседних частицах в ряде случаев должна увеличивать контактное взаимодействие между ними (<sup>1</sup>, <sup>6</sup>, <sup>7</sup>). Для решения этого вопроса мы измеряли силы отрыва от стеклянной пластинки частиц стекла и рутила в растворах полимеров малых концентраций (т. е. в условиях образования на контактирующих поверхностях адсорбционных полимерных слоев и отсутствия выделения полимерной фазы).

Опыты проводились в толуольных растворах бутадиенстирольного каучука (КС-30), а также перхлорвинилового смолы и в водных растворах полиакриламида и поливинилового спирта различных концентраций. Частицы из стекла и рутила (диаметром 40—45 м), сфероидизированные в высокочастотном плазматроне (<sup>8</sup>) при 8000—10 000° С, наносились на пластинку, ранее помещенную в специальную стеклянную кювету, заполненную доверху раствором полимера. Плотную закрытую стеклянную крышку кювету закрепляли на столике микроскопа. Частицы, оставшиеся на пластинке после наклона микроскопа с кюветой на определенный угол (<sup>2</sup>, <sup>9</sup>), и не сдвинувшиеся со своих первоначальных мест, микрофотографировались.

Интегральные кривые распределения контактов по их прочности, полученные в результате анализа микрофотографий, хорошо описываются логарифмически-нормальным законом распределения (<sup>10</sup>). Кривые, соответствующие разным концентрациям полимера, отличаются лишь положением на оси абсцисс и при сдвиге хорошо совмещаются, поэтому совокуп-

ность контактов, образующихся между частицами и пластинкой в данных условиях, можно характеризовать какой-то одной усредненной величиной. Мы избрали медианное значение прочности  $F_{0,5}$ , т. е. силу, достаточную для отрыва 50% всех нанесенных на пластинку частиц.

Была изучена кинетика изменения контактного взаимодействия. Учитывалось, что формирование контактов в растворах полимеров происходит в течение длительного времени (часы, сутки), поскольку оно в значительной мере определяется процессом формирования адсорбционного полимерного слоя <sup>(11)</sup>. В течение первых 6—8 час. (рис. 1) взаимодействие в контактах растет, что можно объяснить сближением частиц и пластинки

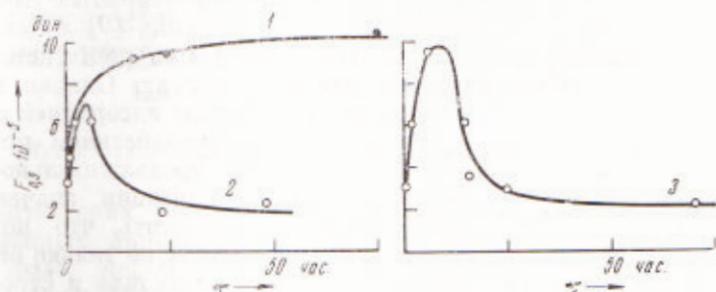


Рис. 1. Изменение контактного взаимодействия между стеклянными шариками и стеклянной пластинкой: 1 — в толуоле; 2 — в 0,75% толуольном растворе SKC-30; 3 — в 0,4% водном растворе полиакриламида

под действием силы тяжести. Однако затем взаимодействие ослабляется и через сутки достигает постоянного значения (с наименьшим  $F_{0,5}$ ); это, очевидно, связано с увеличением зазора в контактах между частицей и пластинкой, вызванным энтропийным отталкиванием <sup>(12)</sup> углеводородных цепей макромолекул, адсорбированных на поверхности.

По мере формирования адсорбционного слоя и замены в нем относительно небольших макромолекул более крупными <sup>(13, 14)</sup> энтропийное отталкивание будет проявляться во все большей степени. При этом, как показано в <sup>(13)</sup>, процесс кинетически затруднен и завершается лишь через много часов и даже суток. Так, например, вытеснение из адсорбционного слоя, образованного дивинилстирольным каучуком, части адсорбированных молекул молекулами большего молекулярного веса происходит в течение 48 час. <sup>(13)</sup>. Следовательно, в качестве характеристики равновесного взаимодействия в контактах между твердыми частицами в растворах полимеров следует использовать величину силы отрыва, измеренную после завершения процесса формирования адсорбционных слоев (в нашем случае  $F_{0,5}$ , измеренную не менее чем через 24 часа после начала опыта).

Силы отрыва частиц от пластинки в растворах полимеров значительно меньше, чем в чистом растворителе. Так, например, в 1% толуольном растворе SKC-30 для стеклянных частиц  $F_{0,5}$  через 24 час. составляла  $2,5 \cdot 10^{-5}$  дин/контакт, тогда как в чистом растворителе  $1,0 \cdot 10^{-4}$  дин/контакт (уменьшилась в четыре раза). Для рутильных частиц аналогичное влияние добавок полимера в растворитель наблюдалось в таких же растворах толуола, а также в толуольных растворах перхлорвиниловой смолы, водных растворах полиакриламида (кривая 3 рис. 1) и поливинилового спирта.

Если снижение контактного взаимодействия обусловлено формированием адсорбционного слоя, то зависимость  $F_{0,5}$  от концентрации  $C$  полимера в растворе должна соответствовать изотерме адсорбции данного полимера на соответствующей поверхности. На рис. 2 (кривая 1) приведена изотерма адсорбции \* дивинилстирольного каучука из толуола на высоко-

\* Изотерма адсорбции получена В. Н. Коротковой.

дисперсном (удельная поверхность  $23 \text{ м}^2/\text{г}$ ) порошке кварца. Видно хорошее согласие с изменением контактного взаимодействия. Особенно важно, что максимальная адсорбция достигается при той же концентрации ( $C = 0,5\%$ ), при которой

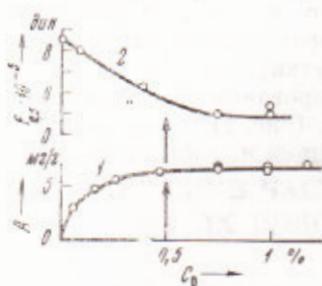


Рис. 2. Изотерма адсорбции SKC-30 из толуольного раствора на высокодисперсном кварце (1); изотерма контактного взаимодействия (2) между стеклянными шариками и стеклянной пластинкой в толуольных растворах SKC-30

значения (кривая 2). Так, при последовательном повышении  $C$  от 0,05 до 0,5% наблюдается ослабление контактного взаимодействия, тогда как при  $C > 0,5\%$  сила взаимодействия (как и адсорбция) не зависит от  $C$ .

Известно, что скорость адсорбции полимеров из раствора на открытых гладких поверхностях очень велика<sup>(11)</sup> и максимальная величина адсорбции достигается за несколько десятков секунд. Однако при рассмотрении связи между адсорбцией полимера и контактным взаимодействием привлекает внимание большая продолжительность (порядка суток) стабилизации значения  $F_{0,5}$ . Приходится предположить, что контактное взаимодействие зависит не только от величины адсорбции, но и от состава и строения адсорбционного слоя. Формирование последнего, как уже отмечалось, продолжается в течение длительного времени<sup>(12)</sup> без заметного изменения общей максимальной величины адсорбции.

Полученные результаты согласуются с теоретической оценкой изменения сил взаимодействия между твердыми поверхностями при образовании на них одного, двух и более адсорбционных слоев<sup>(6)</sup>. Расчеты показывают, что образование на контактирующих поверхностях адсорбционных слоев всегда влечет за собой снижение взаимодействия между ними. Такое снижение можно рассматривать так же, как следствие эффекта адсорбционного понижения прочности<sup>(13)</sup>. Однако отрицание возможности такого случая (подбора полимера, жидкой среды, твердых поверхностей и условий опыта), при котором наблюдалось бы увеличение контактного взаимодействия, следует считать преждевременным. Признание общности обнаруженных в работе закономерностей потребовало бы по-новому объяснять многие экспериментально установленные факты (например, повышение прочности концентрированных суспензий наполнителей в растворах полимеров<sup>(6)</sup>, флокуляционное действие очень малых полимерных добавок<sup>(7)</sup>).

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
11 XI 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 П. А. Ребиндер, В сборн. Физико-химия, механика дисперсных структур, «Наука», 1966, стр. 3.
- 2 Г. И. Фукс, Докл.-обзор: Исследование влияния состава граничных слоев на коагуляционные и фрикционные взаимодействия и улучшение смазочных материалов, М., 1965.
- 3 Е. Д. Яхнин, В кн. Поверхностные явления в полимерах, Киев, 1970, стр. 128; Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, Э. И. Евко, ДАН, 176, № 2, 385 (1967).
- 4 Е. Д. Яхнин, Э. И. Авербах, А. Б. Таубман, Колл. журн., 30, № 5, 788 (1968).
- 5 M. J. Vold, J. Coll. Sci., 16, № 1, 1 (1961).
- 6 А. Б. Таубман, С. Н. Толстая и др., ДАН, 142, № 2, 407 (1962); Л. Е. Кузнецова, Н. Н. Серб-Сербина, Колл. журн., 30, № 6, 853 (1968).
- 7 L. L. Seivard, W. W. Downey, J. Paint Technol., 40, № 552, 293 (1968).
- 8 А. Б. Гугняк, Е. Б. Королева и др., Физ. и хим. обработки матер., № 4, 40 (1967).
- 9 A. Vuzagh, Koll. Zs., 47, 370 (1929).
- 10 А. Д. Зимон, Адгезия пыли и порошков, М., 1967.
- 11 Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, Киев, 1967.
- 12 E. Y. Clayfield, E. C. Lumf, J. Coll. and Int. Sci., 22, № 3, 269 (1966).
- 13 I. M. Kolthoff, R. G. Gutmacher, J. Polym. Chem., 56, № 6, 740 (1952).
- 14 А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, Е. К. Богачева, Колл. журн., 26, № 4, 458 (1964).
- 15 В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика металлов, Изд. АН СССР, 1962.