

ИЗУЧЕНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРАМИ

*В. А. Каргин, М. Б. Константинопольская,
З. Я. Берестнева*

Широкое применение наполнителей в технике требует более детального рассмотрения вопросов взаимодействия наполнителей с полимерами.

С этой целью в первую очередь необходимо исследовать смачиваемость различных твердых поверхностей полимерами. Под смачиваемостью твердой поверхности полимером мы понимаем такое распределение макромолекул на твердой поверхности, которое связано с образованием сплошного плотно упакованного поверхностного слоя из звеньев макромолекул. Известно, что наполнители, применяемые в технике, как правило, хорошо смачиваются низкомолекулярными углеводородами. Казалось бы, что и полимеры должны так же хорошо смачивать поверхности наполнителей. Однако специфические свойства полимеров, связанные с их цепным строением, могут приводить к иному характеру взаимодействия полимерных молекул с твердой поверхностью.

При смачивании, т. е. при плотном заполнении твердой поверхности полимером, конфигурация полимерных молекул не может оставаться неизменной. В случае глобулирого строения макромолекул для создания плотной упаковки на твердой поверхности глобулы должны разворачиваться. Молекулы же, имеющие фибриллярную форму, не смогут заполнить твердую поверхность, если их конфигурация не обеспечивает плотной упаковки в поверхностном слое. Изменение формы макромолекул в процессе смачивания твердой поверхности ставит под сомнение правильность широких аналогий в порядках величин энергий смачиваемости низкомолекулярными углеводородами и полимерами твердой поверхности. Энергия взаимодействия отдельного звена макромолекулы будет того же порядка, что и для низкомолекулярной жидкости. Изменение же конфигурации цепи требует дополнительной затраты энергии. Следовательно, свободная энергия смачивания полимером твердой поверхности должна быть меньше, чем в случае низкомолекулярного вещества, так как часть энергии затрачивается на разрушение существующих в растворе полимера структур и на изменение конфигурации цепи, сопровождающееся изменением энтропии. Таким образом очевидно, что вопрос изучения смачиваемости является первоочередным при исследовании взаимодействия наполнителей с полимерами. Поскольку наполнители чаще всего применяются в виде тонкодисперсных порошков, исследование смачиваемости проводили на веществах, находящихся в колloidно-дисперсном состоянии. Работу проводили на электронном микроскопе марки ЭМ-3 при прямом электронно-оптическом увеличении 10 000×.

Препараты готовили путем смешения раствора полимера с коллоидными растворами различных веществ.

Прежде всего исследовали взаимодействие полиакриловой кислоты и полиакрилата натрия с кристаллической гидроокисью алюминия, так

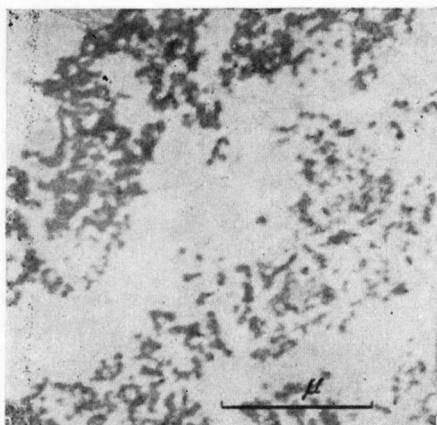


Рис. 1.

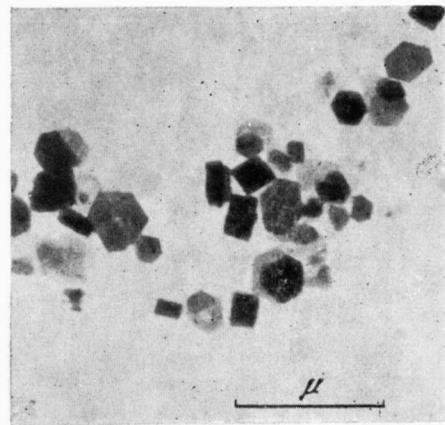


Рис. 2.

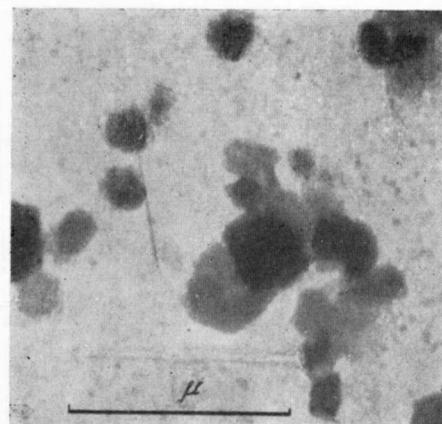


Рис. 3.

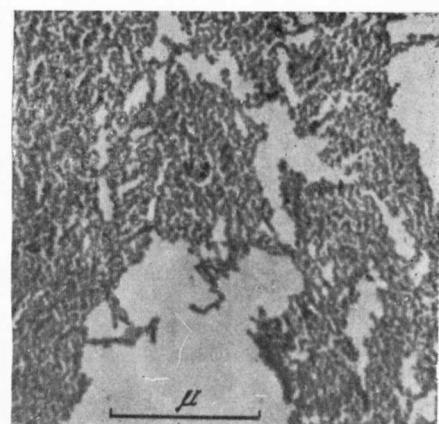


Рис. 4.

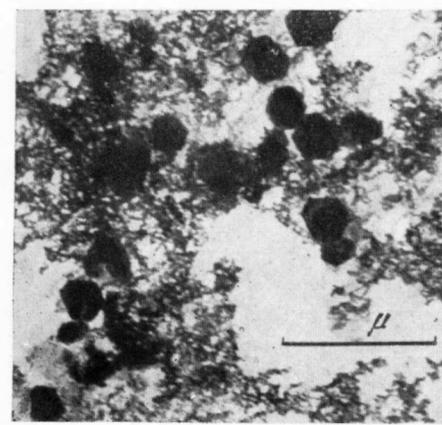


Рис. 5.

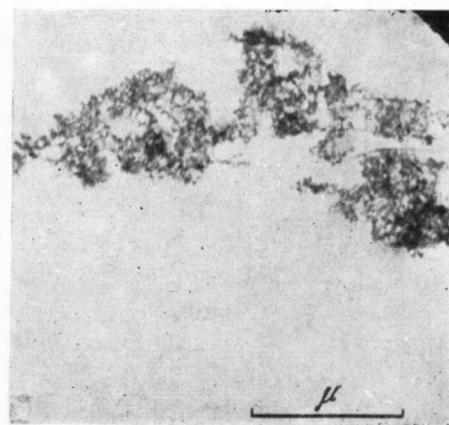


Рис. 6.

Рис. 1. Полиакриловая кислота; 20 000×

Рис. 2. Кристаллическая гидроокись алюминия; 20 000×

Рис. 3. Система полиакриловая кислота—кристаллическая гидроокись алюминия;
25 000×

Рис. 4. Полиакрилат натрия; 20 000 ×

Рис. 5. Система полиакрилат натрия—кристаллическая гидроокись алюминия;
20 000×

Рис. 6. Сажа, полученная сжиганием углеводородов в вольтовой дуге; 20 000×

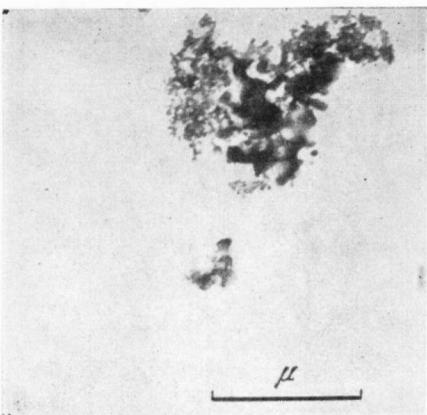


Рис. 7

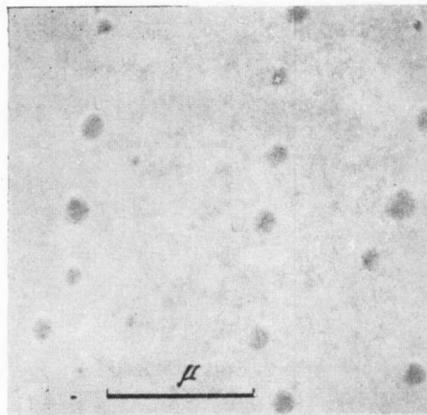


Рис. 8

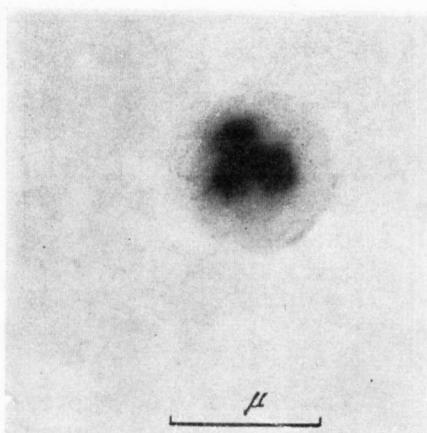


Рис. 9

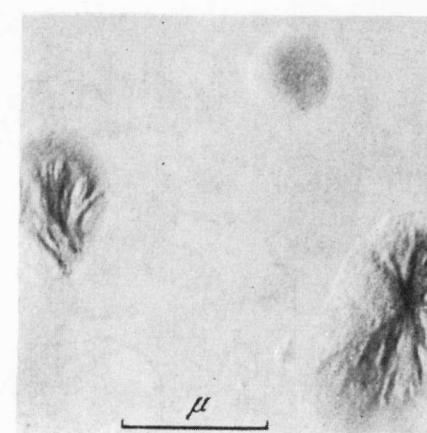


Рис. 10

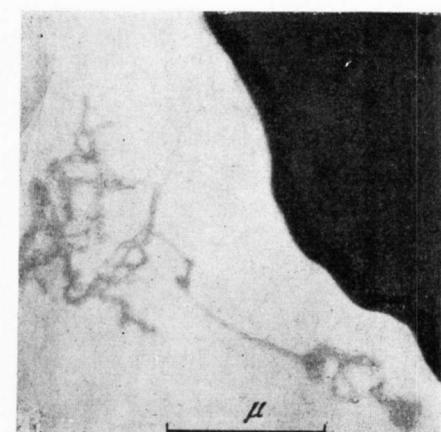


Рис. 11

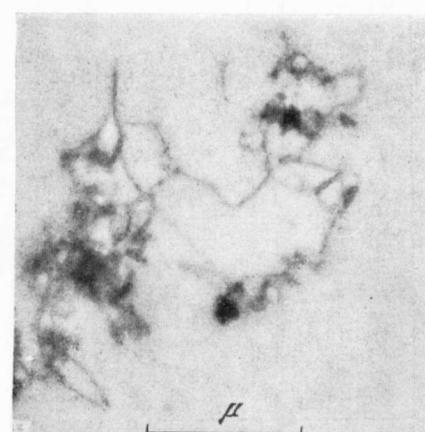


Рис. 12

Рис. 7. Система сажа — полизобутилен; 20 000×
Рис. 8. Аморфный полистирол; 20 000×

Рис. 9. Изотактический полистирол; 20 000×

Рис. 10. Изотактический полистирол; 20 000×

Рис. 11. Система хромовый катализатор — аморфный полистирол; 20 000×

Рис. 12. Система хромовый катализатор — изотактический полистирол; 20 000×

как смачиваемость кристаллической гидроокиси алюминия любыми низкомолекулярными органическими кислотами не вызывает никаких сомнений.

В работе Каргина и Бакеева [1] было показано, что частицы полиакриловой кислоты в растворе представляют собой глобулы, а частицы полиакрилата натрия имеют фибриллярную форму.

На рис. 1 представлена типичная электрономикроскопическая картина, наблюдавшаяся для раствора полиакриловой кислоты. Частицы полиакриловой кислоты имеют глобулярную форму.

На рис. 2 дана микрофотография чистой кристаллической гидроокиси алюминия. Видны хорошо ограниченные кристаллы. Система полиакриловая кислота — кристаллическая гидроокись алюминия дает в электронном микроскопе картину смеси кристаллов гидроокиси алюминия и глобул полиакриловой кислоты (рис. 3). Только некоторые глобулы полиакриловой кислоты имеют точечные контакты с поверхностью кристаллов гидроокиси алюминия. Таким образом, полиакриловая кислота не смачивает поверхность кристаллической гидроокиси алюминия. Аналогичную картину несмачиваемости дает система полиакрилат натрия — кристаллическая гидроокись алюминия. На рис. 4 представлена микрофотография частиц полиакрилата натрия, имеющих в растворе фибриллярное строение.

На рис. 5 дана микрофотография смеси кристаллической гидроокиси алюминия и фибрилл полиакрилата натрия. Видно, что и полиакрилат натрия, имеющий другую конфигурацию молекул в растворе, чем полиакриловая кислота, не смачивает поверхность кристаллов гидроокиси алюминия.

Несмачиваемость поверхности кристаллов гидроокиси алюминия полиакриловой кислотой и полиакрилатом натрия можно, по-видимому, объяснить тем, что в случае полиакриловой кислоты, молекулы которой имеют глобулярное строение, внутримолекулярное взаимодействие значительно больше, чем взаимодействие между поверхностью кристаллов гидроокиси алюминия и глобулами полиакриловой кислоты.

В случае полиакрилата натрия, взаимодействие между молекулами полиакрилата превышает взаимодействие между поверхностью кристаллической гидроокиси алюминия и отдельными молекулами полиакрилата натрия.

Далее, интересно было исследовать взаимодействие различных саж с полимерами, так как сажа широко используется в качестве наполнителя полимерных материалов. При электрономикроскопическом исследовании смеси термической сажи с полизобутиленом выяснилось, что частицы сажи и полизобутилена лежат совершенно отдельно друг от друга, при этом отсутствуют даже точечные контакты. Отсутствие взаимодействия, по-видимому, объясняется наличием кислородсодержащих групп на поверхности сажи. Поэтому интересно было исследовать сажу с максимально чистой поверхностью. С этой целью сажу получали сжиганием углеводородов в вольтовой дуге. Чистая сажа, приготовленная таким образом, состоит из шарообразных частиц, имеющих достаточно четкие очертания (рис. 6).

При смешении этой сажи с толуольным раствором полизобутилена видны частицы сажи с размытой поверхностью (рис. 7). Нарушение резкости границ поверхности частицы сажи свидетельствует о том, что данная сажа хорошо смачивается полизобутиленом.

Изотактический полистирол не смачивает сажу, полученную описанным выше способом. Возможно, здесь влияет различие в гибкости полимерных молекул. Аналогичным путем исследовали взаимодействие атактического и изотактического полистирола с хромовым катализатором.

Атактический некристаллизующийся полистирол дает в электронном микроскопе картину овальных частиц (рис. 8). Изотактический крис-

таллизующийся полистирол в растворе образует частицы, аналогичные атактическому полистиролу (рис.9); частицы, имеющие структуру сферолитового типа (рис. 9), и, наконец, гибкие фибрillы (рис. 10).

Исследование в электронном микроскопе показало, что аморфный полистирол хорошо смачивает хромовый катализатор. На рис. 11 видно, что частицы катализатора, имеющие большую плотность, окружены как бы ореолом менее плотного вещества. Такая картина сплошного обволакивания твердой поверхности частицами, имевшими овальную форму, может быть объяснена изменением формы частиц при взаимодействии с твердой поверхностью, что, в свою очередь, связано с изменением конфигурации цепных молекул. На рис. 12 показана картина взаимодействия изотактического полистирола, имеющего фибрillярную структуру, с хромовым катализатором. На микрофотографии видны частицы изотактического полистирола, которые лишь в немногих точках контактируют с частицами хромового катализатора. Это указывает на отсутствие смачивания хромового катализатора изотактическим полистиролом. Если же частицы изотактического полистирола имеют овальную форму или форму структур сферолитового типа, они смачивают хромовый катализатор, аналогично атактическому полистиролу.

Таким образом, большинство исследованных веществ, имеющих различный характер поверхности, не смачивается полимерами. Это подтверждает высказанное ранее предположение о том, что механизм смачивания твердой поверхности низкомолекулярными углеводородами и полимерными веществами совершенно различен. Смачиваемость твердой поверхности полимерными молекулами связана с изменением конфигурации цепей полимеров. Изменение же конфигурации цепей связано с дополнительной затратой энергии. С этой точки зрения очевидно, что понятия гидрофильности и гидрофобности недостаточно для оценки смачиваемости твердых поверхностей полимерами.

Выходы

Характер взаимодействия низкомолекулярных веществ и полимеров с твердой поверхностью совершенно различен. Это различие заключается в том, что смачивание полимером твердой поверхности связано с изменением конфигурации цепей полимеров, что требует дополнительной затраты энергии. Поэтому нельзя проводить аналогии в порядках величин энергий смачиваемости низкомолекулярными углеводородами и полимерами твердой поверхности.

Понятия гидрофильности и гидрофобности недостаточно для оценки смачиваемости твердых поверхностей полимерами.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
11 V 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К а р г и н, Н. Ф. Б а к е е в, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957.

INVESTIGATION INTO THE WETTABILITY OF SOLID SURFACES BY POLYMERS

V. A. Kargin, M. B. Konstantinopolskaya, Z. Ya. Berestneva

S u m m a r y

The wettability of various solid surfaces by polymers has been investigated. Most substances with surfaces differing in character have been shown not to be wetted by polymers. This points out to the completely different character of interaction between low molecular hydrocarbons and polymers and a solid surface. This is due to the fact that wetting of a solid surface by polymers is connected with change in their molecular configuration, requiring additional expenditure of energy. No analogy may therefore be drawn between the orders of magnitude of the energies of wetting of a solid surface by low molecular hydrocarbons and polymers.