Том (А) XI ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1969 № 4

УДК 678.01:53

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ МЕТОДОМ РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВКИ ПОЛИМЕРОВ

*Г. С. Блыскош, Л. П. Янова, А. Б. Таубман, Г. Г. Рябчикова**

В ряде работ [1—4] показано, что радиационная прививка полимеров на поверхности минеральных порошков повышает их совместимость с полимерными средами и улучшает свойства наполненных ими материалов. Модифицирование поверхности твердых тел таким путем по характеру влияния его на смачивание твердой фазы аналогично адсорбционному модифицированию с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ), используемому для активации пигментов и наполнителей [5—8].

При адсорбционном модифицировании взаимодействие ПАВ и твердой поверхности вследствие ее химической неоднородности происходит по отдельным активным центрам и в ряде случаев не приводит к полному покрытию поверхности адсорбционным слоем. Такая же закономерность характерна и для адсорбции на пигментах и наполнителях полимеров [9—11]. В связи с этим представляло интерес получить экспериментальные данные, которые могли бы позволить выяснить особенности строения пленок полимеров, нанесенных на подложку путем прививки.

Следует отметить, что с помощью электронно-микроскопического метода легко можно обнаружить изменение формы твердых частиц после прививки.

Из рис. 1 видно, что частицы окиси цинка (средний эффективный размер элементарных частиц, образующих агрегаты $\leqslant 0{,}2$ *мк*), покрытые привитым слоем полимера, теряют четкие очертания и заметно агрегируются, как бы «склеиваясь» полимерной пленкой. Однако получить представление о деталях строения модифицированной поверхности таким путем нельзя. С этой целью были проведены параллельные измерения дисперсного состава частиц суспензий в жидкой среде (толуоле) в зависимости от количества привитого полимера на их поверхности. Проводили также адсорбцию ПАВ из указанного растворителя и другого полимера в предположении, что адсорбция в таких условиях позволит количественно судить о степени покрытия поверхности привитым полимером.

Эти измерения были выполнены на образцах чистой реактивной окиси магния с удельной поверхностью $S = 30$ *м*^{2}/*г*, модифицированных радиационной прививкой полистирола, полиметилметакрилата и полиакрилонитрила. В качестве адсорбтива была применена стеариновая кислота, необратимо хемосорбирующаяся на подложках основной природы [5—8], что позволяло после определения ее избытка титрованием строго оценивать величину сорбирующей поверхности [12], и перхлорвиниловая смо-

* В работе принимала участие В. Р. Ломаш, за что авторы приносят ей глубокую благодарность.

ла, также необратимо адсорбирующаяся на поверхности MgO. Избыток перхлорвиниловой смолы, не адсорбировавшейся на твердой поверхности, измеряли весовым методом.

Прививку полимеров из газообразной фазы на порошках осуществляли при облучении их в парах мономеров на линейном ускорителе Института физической химии АН СССР в специально сконструированной установке [13]. Характеристика исходных

Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии исходной (*а*) и модифицированной прививкой полистирола (*б*) окиси цинка (×12000)

материалов и методика проведения прививки описаны в работе [1]. Модифицированные образцы подвергали тщательной экстракции соответствующими растворителями для удаления гомополимера. Количество привитого к поверхности порошка полимера оценивали весовым методом после растворения неорганической подложки в разбавленной соляной кислоте. Образцы сушили в вакууме при температуре не выше 70—80°, что полностью исключало возможность термической деструкции слоя привитого полимера.

Поверхность окиси магния, как типично гидрофильного порошка, после прививки, например, полистирола, должна резко изменить свои молекулярные свойства, что и было обнаружено при седиментометрическом анализе частиц ее суспензии в толуоле (рис. 2). Как и следовало ожидать, из хода кривых распределения частиц по размерам оказалось, что усиление гидрофобности поверхности по мере увеличения на ней количества привитого полимера приводит последовательно к все более сильной пептизации больших агрегатов, образовавшихся в исходной суспензии в неполярной среде, и к постепенному повышению дисперсности частиц.

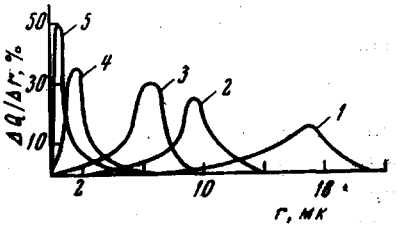

Рис. 2. Седиментометрические кривые распределения в толуоле частиц окиси магния по размерам в зависимости от количества привитого полистирола:

1 — 0; *2* — 2; *3* — 4,2; *4* — 9,4; *5* — 37% полимера (к весу подложки)

Из рис. 2 видно, что уменьшение размеров агрегатов с одновременным снижением полидисперсности частиц происходит в широком интервале содержания привитого полимера (2—37%), однако не достигает возможного предела, отвечающего полной дезагрегации, поскольку агрегаты частиц в 0,3—0,5 *мк* (кривая *5*) оказываются по размерам еще значительно более крупным, чем первичные частицы (их средний размер, соответствующий поверхности 30 $м^2/г$, должен составлять $\leqslant$0,1 *мк*).

Следовательно, полное покрытие поверхности частиц окиси магния ни в одном случае не было достигнуто. Действительно, если принять, что макромолекулы полистирола в привитом слое выпрямлены и лежат плоско, параллельно поверхности, то, исходя из величины площади, занимаемой мономерным звеном стирола $S \approx 40$ Å^2, при указанной величине всей поверхности порошка нетрудно установить, что для полного покрытия ее

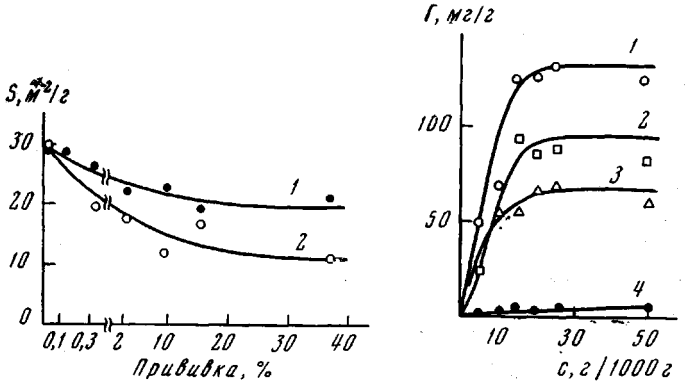

Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Изменение величины немодифицированной полимером поверхности окиси магния, измеренной по методу БЭТ (*1*) и путем адсорбции стеариновой кислоты (*2*) в зависимости от количества привитого полистирола

Рис. 4. Изотермы адсорбции перхлорвиниловой смолы из толуольных растворов на модифицированной поверхности окиси магния:

1 — 0; *2* — 2; *3* — 4,2 и *4* — 37% привитого полистирола (к весу подложки)

одним слоем полимера было бы достаточно 13 *мг* на 1 *г*, т. е. 1,3%. Между тем, как указывалось, даже прививка в 37% не приводит к полной изоляции частиц друг от друга в среде растворителя.

Если некоторые участки поверхности подложки оказываются не занятыми привитым полимером, то их площадь можно обнаружить и количественно оценить с помощью измерения адсорбции на этой немодифицированной части поверхности азота в вакууме или стеариновой кислоты из растворов в толуоле по методике, разработанной ранее [12].

На рис. 3 представлена полученная по результатам таких измерений зависимость величины адсорбционно-активной части поверхности порошка окиси магния от количества привитого полимера. Как видно, эти данные подтверждают ранее сделанный нами из седиментометрических определений вывод о том, что при прививке значительная часть поверхности окиси магния сохраняется неизменной. Вследствие этого модифицированная прививкой твердая поверхность приобретает мозаичное строение, аналогичное адсорбционному модифицированию твердых тел [5—8].

То, что поверхность, на которой сорбируются молекулы азота, оказывается несколько больше поверхности, оцениваемой по адсорбции стеариновой кислоты, связано, по-видимому, с различиями в характере адсорбции и доступности поверхности, частично покрытой привитыми макромолекулами полимера, соответственно, для молекул газа и кислоты. Последние, очевидно, в отличие от азота могут адсорбироваться только на исходных немодифицированных участках поверхности окиси магния.

Так как, с одной стороны, совершенно аналогичные результаты были получены нами и при прививке на окиси магния полиметилметакрилата и полиакрилонитрила, а с другой,— даже при многослойном покрытии поверхности полимером (28 условными монослоями при 37%-ной привив-

ке) $^1/_3$ ее и более во всех случаях оставалась свободной, то картину такой неравномерной «мозаичной» радиационной прививки полимеров можно рассматривать как общую закономерность. Вместе с тем, следует отметить, что строго количественная оценка площади «неактивных», не способных к прививке участков поверхности не представляется возможной, так как ее результаты зависят от природы адсорбата.

В связи с этим представляло интерес провести измерения адсорбции на предварительно модифицированной прививкой полистирола окиси магния другого полимера.

На рис. 4 представлены изотермы адсорбции из растворов в толуоле перхлорвиниловой смолы (марки НВ, мол. вес 30 000) на окиси магния, модифицированной полистиролом. Кривые *1—3* подтверждают, что даже при величине прививки 4,2% (а это примерно втрое превышает «условное» полное покрытие поверхности) адсорбция смолы еще имеет место, но при 37%-ной прививке она падает, в отличие от стеариновой кислоты, практически до нуля. Причиной этого, по-видимому, являются стерические затруднения для макромолекул полимерного адсорбата, связанные с их адсорбцией в условиях тесного контакта с макромолекулами другого полимера, привитыми на соседних участках поверхности в форме толстых рыхлых пленочных образований.

Выводы

1. Измерениями адсорбции азота в вакууме и стеариновой кислоты и перхлорвиниловой смолы из растворов в толуоле на дисперсной окиси магния, предварительно модифицированной радиационной прививкой полимеров из газообразной фазы, исследовано строение привитых полимерных пленок.

2. Установлено, что даже при прививке полимеров (полистирола, полиметилметакрилата и полиакрилонитрила), намного превышающей количества, необходимые для мономолекулярного покрытия поверхности, часть ее остается немодифицированной и придает всей поверхности мозаичный характер.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
14 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Блыскош, Л. П. Янова, А. Б. Таубман, Г. Г. Рябчикова, А. А. Якубович, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 4, 36.
2. Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафиков, Л. И. Плотникова, П. Я. Глазунов, Сб. Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 467.
3. А. В. Власов, П. Я. Глазунов, Ю. Л. Морозов, И. И. Паталах, Л. С. Полак, С. Р. Рафиков, Б. Л. Цетлин, Докл. АН СССР, 158, 141, 1964.
4. Е. В. Егоров, Диссертация, 1967.
5. А. Б. Таубман, С. Н. Толстая, С. С. Михайлова, Коллоидн. ж., 26, 356, 1964.
6. С. Н. Толстая, В. Н. Бородина, А. Б. Таубман, Коллоидн. ж., 27, 446, 1965.
7. С. Н. Толстая, С. А. Шабанова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 1, 9.
8. Е. Д. Яхнин, А. Б. Таубман, Коллоидн. ж., 26, 126, 1964.
9. С. Н. Толстая, С. С. Михайлова, А. Б. Таубман, А. В. Уваров, Докл. АН СССР, 178, 148 1968.
10. И. В. Дрогалева, А. В. Киселев, А. Я. Королев, Ю. А. Эльтеков, Коллоидн. ж., 24, 152, 1962.
11. В. В. Хопина, Диссертация, 1967.
12. M. L. Rosen, I. A. Goldsmith, Systematic Analysis of Surface-active agents, 12, 154, 1960.
13. А. И. Бессонов, Н. И. Витушкин, П. Я. Глазунов, Ш. А. Карапетян, Б. Н. Парфанович, Г. Г. Рябчикова, А. А. Якубович, Пласт. массы, 1965, № 5, 3.

PECULIARITIES OF STRUCTURE OF FILLER SURFACE MODIFIED BY RADIATION GRAFTING OF POLYMERS

G. S. Blyskosh, L. P. Yanova, A. B. Taubman, G. G. Ryabchikova

Summary

Surface of magnesium oxide modified by radiation grafting of polymers from gas phase has been investigated by sorbtion of nitrogen in vacuo, stearic acid and perchlorovinyl from toluene solution. Even for high amounts of grafted polymers some part of the surface remains untouched that imposes mosaic character to the surface.