Н.А. Булычев,
И.А. Арутюнов,
[*]К. Айзенбах,
В.П. Зубов
[*]Институт прикладной макромолекулярной химии, Штутгарт

МОДИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ПОЛИМЕРАМИ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

УДК: 620.179.4

В статье обсуждены результаты систематических исследований дисперсности водных суспензий органических и неорганических пигментов. Установлено, что с помощью механического воздействия в присутствии поверхностно-активных полимеров можно существенно повысить их стабильность, дисперсность и качество. С помощью методов ИК-спектроскопии, проникающей электронной микроскопии, электрокинетической звуковой амплитуды оценены свойства суспензий органических и неорганических пигментов, полученных в присутствии поверхностно-активных полимеров различной природы, вычислены толщины полимерных адсорбционных слоев и определена их структура. Показана перспективность использования температурно- чувствительных ("smart") полимеров для модификации поверхности как гидрофильных, так и гидрофобных пигментов.

Широкое применение дисперсных систем открывает ряд проблем, связанных с повышением долговечности и надежности изделий на их основе. Решение этих проблем может быть осуществлено с помощью синтеза дисперсных систем с заданными свойствами и модифицированием свойств промышленных материалов. К последнему, можно отнести направленное изменение свойств поверхности твердой дисперсной фазы (пигментов и наполнителей) в системах с полимерсодержащей дисперсионной средой (примером этого являются различные наполненные полимерные материалы) путем адсорбции этих полимеров и регулирование тем самым свойств системы.

Дисперсные системы, поверхность которых модифицирована полимерами, или наполненные полимеры можно рассматривать как коллоидные системы, в которых дисперсная фаза (пигменты и наполнители различной природы) распределены в полимере (его растворе, расплаве). Процесс наполнения полимерных систем связан с совмещением твердой дисперсной фазы с полимерным связующим. Характер и прочность возникающих при этом структур, определяющих свойства наполненных полимеров, в значительной степени обусловливаются процессами взаимодействия компонентов на границе раздела фаз наполнитель – полимер. Определение путей создания оптимальных структур и улучшение тем самым свойств материалов на основе дисперсных систем – одна из важнейших задач физико-химической механики дисперсных систем, созданной П.А. Ребиндером [1]. Ю.С. Липатовым с сотр. [2] были проведены исследования различных типов взаимодействия полимеров с поверхностями дисперсных минеральных наполнителей. Они показали, что граница раздела фаз является одной из причин, определяющих свойства и структуру дисперсных систем с участием полимеров. Поэтому направленное изменение свойств поверхности твердой фазы, достигаемое с помощью ее модифицирования путем создания на поверхности частиц слоев ПАВ, полимеров или других органических соединений, сближающих ее природу с дисперсионной средой, можно считать одним из наиболее перспективных направлений улучшения качества и технологии получения дисперсных систем и полимерных композиционных материалов с заданными свойствами [3].

Основная роль модификатора сводится к получению лучшего распределения – пептизации твердой фазы в дисперсной среде и, следовательно, к достижению максимально возможной его дисперсности [4]. Было отмечено [5], что активность

твердой фазы возрастает с ростом поверхности раздела среды, содержащей полимер - модификатор и твердой фазы, т.е. с увеличением дисперсности последней. Чем больше дисперсность твердой фазы, тем больше точек соприкосновения ее с полимером и тем интенсивнее их взаимодействие.

Однако высокая дисперсность твердой фазы не является гарантией ее высокой активности по отношению ко всем полимерам-модификаторам, т.к. в дисперсных системах и наполненных полимерах большинство применяемых гидрофильных твердых наполнителей малоактивны не только вследствие их низкой дисперсности, но и, главным образом, ввиду резкого отличия молекулярной природы наполнителя и полимера. При совмещении полимеров и твердых наполнителей, отличающихся по молекулярной природе, первоначально высокая дисперсность наполнителя может резко снижаться из-за отсутствия интенсивного взаимодействия частиц твердой фазы с полимером, как, например, в случае сочетания сажи с полярными полимерами (акриловыми и нитроцеллюлозными) [6]. Следовательно, необходимым условием активности твердой фазы является лиофильность ее поверхности по отношению к полимеру. Это способствует интенсивному смачиванию твердой фазы полимером.

Связь между смачиванием твердой поверхности и адсорбционным взаимодействием полимера с наполнителем была обнаружена в работе В.А. Каргина с сотр. [7]. Под смачиванием понимают такое распределение макромолекул на поверхности, которое определяет возможность образования ими сплошного плотно упакованного слоя, что связано с изменением конформации цепей полимеров (например, разворачивания глобул).

Природа поверхности твердой фазы определяется ее химическим составом. Известно, что поверхность твердой фазы может быть как нейтральной, так и проявлять основные, кислые, амфотерные свойства, что определяется числом и силой кислотных и основных центров или тех и других вместе [8]. Было показано [3, 6, 9-11], что на поверхности пигментов и наполнителей основного характера адсорбируются полимеры и ПАВ с карбоксильными группами; на поверхности кислого характера – с аминными и амидными группами; пигменты и наполнители, обладающие амфотерными свойствами поверхности, сорбируют полимеры и ПАВ обоих типов. Таким образом, взаимодействие твердой фазы с дисперсионной средой, характеризующее свойства дисперсной системы в целом, зависит от степени дисперсности и природы поверхности частиц, которая, в свою очередь, определяется химическим составом, условиями получения и обработки и должна по своим молекулярным свойствам соответствовать природе дисперсионной среды.

В связи с этим эффективным методом модификации частиц твердой фазы является сорбция на их поверхности органических соединений в т.ч. полимеров и ПАВ, что позволяет приблизить их природу к природе полимерной матрицы, улучшить смачивание и распределение частиц наполнителя в матрице.

Возможность активации минеральных наполнителей путем создания на их поверхности ориентированного адсорбционного слоя ПАВ показана в работе [5]. Были установлены закономерности и механизм действия ПАВ в наполненных полимерных системах. Согласно [3, 6, 9, 10], активирующее действие ПАВ в дисперсных системах проявляется при покрытии поверхности частиц твердой фазы адсорбированным слоем ПАВ, имеющим сродство к дисперсной среде. Эти условия являются универсальными правилами модификации для самых различных наполненных систем.

Основные закономерности модификации адсорбционно-активными полимерами не отличаются от установленных для ПАВ [3, 10, 11]. Преимуществом полимерных модификаторов по сравнению с ПАВ является возможность создания на поверхности твердой фазы наиболее прочного адсорбционного слоя, позволяющего задействовать наряду с адсорбционно-сольватным и электростатическим структурно-механический и энтропийный факторы устойчивости.

Физико-химия поверхностных явлений в гетерофазных системах с участием полимеров в настоящее время является одним из важнейших разделов физической химии полимеров и коллоидной химии. Это связано с тем, что создание новых материалов, непосредственно связано с использованием гетерогенных систем. Действительно, большая часть современных полимерных материалов является гетерогенными системами с высокоразвитыми поверхностями раздела фаз. Это армированные пластики, наполненные термопласты, усиленные резины, лакокрасочные покрытия, клеи и др.

Вследствие этого поверхностные явления в полимерах и полимерных материалах играют существенную роль во всем комплексе их свойств, и прежде всего, в структурно-механических свойствах, а исследование особенностей поведения макромолекул на границе раздела фаз является сейчас одной из важнейших задач в этой области. Говоря о проблеме поверхностных явлений с участием полимеров, нельзя забывать, что она имеет большое значение не только с технической точки зрения, но и с биологической, поскольку роль поверхностных явлений в биологических процессах, где принимают участие молекулы биополимеров, также очень велика. Наконец, проблема существенна и для решения вопросов новой развивающейся области - применения полимеров в медицине, где поверхностные явления происходят на границе раздела фаз с живыми тканями [12-15].

Проблема адсорбции полимеров - весьма разносторонняя и многообразная. Она включает такие важные вопросы, как адгезию полимеров к твердым поверхностям, структуру и свойства монослоев, структурно-механические свойства граничных слоев полимеров, находящихся в контакте с твердыми телами, и многие другие. Все эти вопросы тесно связаны с одним, центральным, вопросом всей проблемы - адсорбцией полимеров на твердых поверхностях [16-20].

Действительно, взаимодействие на границе раздела полимер-модификатор – твердое тело есть, прежде всего, адсорбционное взаимодействие между двумя телами. Адсорбция полимеров на поверхности твердого тела определяет особенности структуры граничного слоя, характер упаковки макромолекул в граничных слоях, а отсюда - молекулярную подвижность цепей и их релаксационные и другие свойства. Процессы адсорбции играют существенную роль не только в комплексе конечных физико-химических и физико-механических свойств материалов, но и в ходе формирования материала, при его переработке или синтезе в тех случаях, когда эти процессы протекают в присутствии твердых тел иной природы - наполнителей и пигментов, на поверхности металлов, стекла и др. Образование клеевых соединений, нанесение лакокрасочных покрытий и ряд других технологических процессов также включают в себя как первую стадию адсорбцию полимеров. Отсюда вытекает важная роль исследования процессов адсорбции полимеров на твердых поверхностях в большинстве технологических процессов.

Обобщение и развитие представлений об адсорбции как основе процесса модификации поверхности в гетерофазных, в частности, дисперсных системах должно стать фундаментом для дальнейшего развития этого важнейшего раздела физической химии полимеров, а также физико-химии дисперсных систем.

Предлагаемый обзор посвящен рассмотрению процессов сорбции полимеров из водных растворов на поверхности твердых частиц как подход к модификации их поверхностных свойств и возможностям активации этих процессов путем механического, в первую очередь, ультразвукового воздействия. В основе обзора лежат результаты, полученные авторами на кафедре химии и технологии высокомолекулярных соединений МИТХТ им. М.В. Ломоносова и в институте прикладной макромолекулярной химии университета в г. Штутгарт (Германия).

1. Модификация поверхности частиц полимерами в дисперсных системах неорганических пигментов

Наглядную картину о сорбции полимеров на поверхности твердых частиц и ее

модификации можно получить путем исследования коллоидных свойств дисперсии, в частности их стабильности.

Качественную информацию о стабильности дисперсных систем можно получить с помощью седиментационных исследований. Результаты исследования седиментационной стабильности водных дисперсий пигментов (TiO_2, Fe_2O_3, CuPc, SiO_2, сажи и других) подчиняются следующей закономерности. Суспензии исследованных пигментов в воде без полимеров и интенсивного воздействия стабильны в течение 20-30 мин. Подвергнутые механоактивации, системы разрушаются в течение нескольких минут. Дисперсные системы, стабилизированные поверхностно-активными полимерами, особенно с применением интенсивного механического воздействия, обнаруживают гораздо большую стабильность. Их стабильность увеличивается по мере повышения энергии механоактивации – простое механическое перемешивание позволяет получить суспензии, стабильные в течение нескольких суток, воздействие в звуковом диапазоне частот – дезинтегратор или виброволновое воздействие – обеспечивают стабильность на срок до месяца, а ультразвуковая обработка дисперсных систем позволяет получить системы, стабильные в течение нескольких месяцев [21-25].

Эти данные представлены на рис. 1 в виде седиментационных кривых на примере суспензии диоксида титана, модифицированной этилгидроксиэтилцеллюлозой (ЭГЭЦ), которая демонстрирует зависимости, характерные для всех исследованных систем.

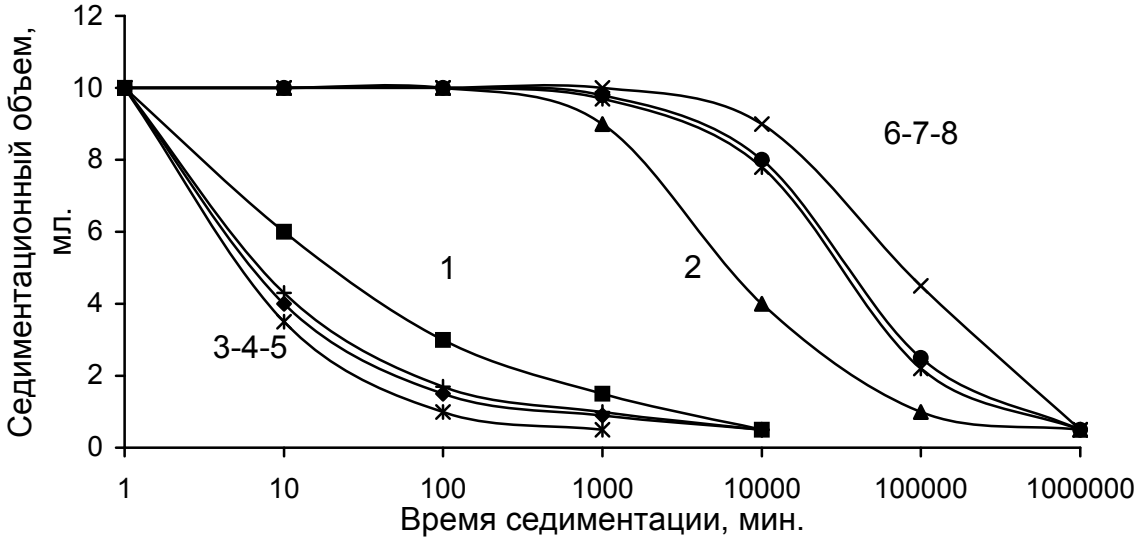
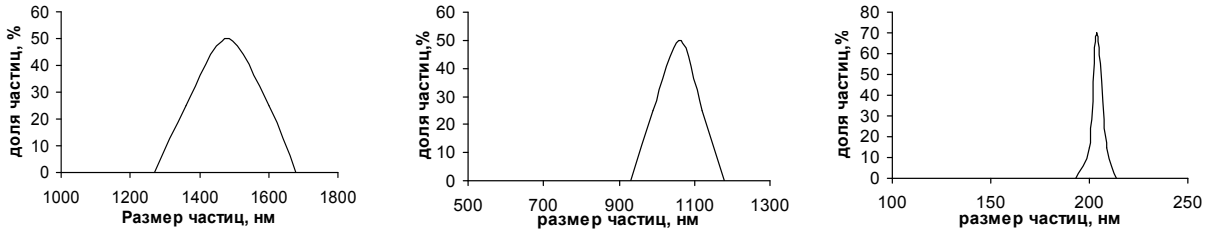


Рис. 1. Влияние механоактивации на стабильность 1% водных суспензий TiO_2,.
1 – без ЭГЭЦ, без механоактивации, 2 – с ЭГЭЦ, без механоактивации, 3 – без ЭГЭЦ, ультразвуковая обработка, 4 – без ЭГЭЦ, виброволновое воздействие, 5 – без ЭГЭЦ, обработка в дезинтеграторе, 6 – с ЭГЭЦ, обработка в дезинтеграторе, 7 – с ЭГЭЦ, виброволновое воздействие, 8 – с ЭГЭЦ, ультразвуковая обработка.

Данные об эффективных размерах частиц пигмента в дисперсных системах, стабилизированных полимерами и подвергнутых механоактивации, полученные с помощью седиментационных исследований и с использованием физических методов измерения дисперсности, представленные на рис. 2, подтверждают выводы, сделанные на основе анализа стабильности дисперсий. В результате интенсивного воздействия в присутствии полимера размер частиц дисперсной фазы снижается до размеров первичных частиц (0.2 – 0.3 мкм) и значительно сужается распределение частиц по размерам, т.е. дисперсные системы становятся более однородными, и их качество заметно повышается [26-29].



а б в

Рис. 2. Распределение по размерам частиц диоксида титана в 1% водной суспензии. а – без поверхностно-активных соединений и механоактивации, б – стабилизированной этилгидроксиэтилцеллюлозой (ЭГЭЦ) без механоактивации, в – стабилизированной этилгидроксиэтилцеллюлозой (ЭГЭЦ) при обработке в ультразвуковом поле.

Можно полагать, что роль полимера в сочетании с интенсивным механическим воздействием на водные системы пигментов и наполнителей заключается в адсорбции на поверхности частиц с образованием защитных слоев, а механическая активация дезагломерирует ассоциаты и активирует поверхность первичных частиц. Это можно проиллюстрировать следующей схемой.

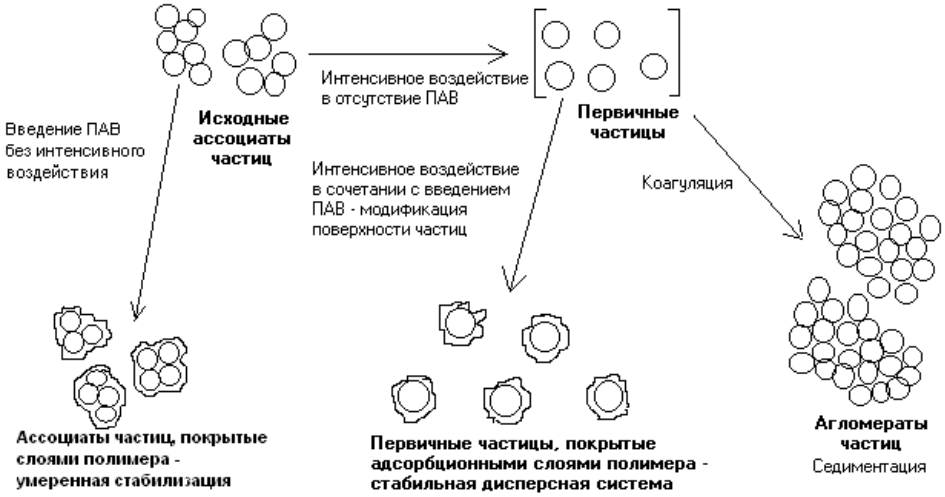


Рис. 3. Влияние интенсивного механического воздействия на дисперсность водных систем пигментов и наполнителей в присутствии и в отсутствие полимерных стабилизаторов.

В отсутствие полимерных стабилизаторов механоактивация приводит к укрупнению частиц (ассоциаты частиц в процессе механоактивации диспергируются до первичных частиц с активированной поверхностью, которые быстро коагулируют и превращаются в агломераты). В присутствии полимера процесс диспергирования «закрепляется» образованием защитных адсорбционно-сольватных слоев полимера, что в конечном итоге и приводит к получению стабильных дисперсных систем с модифицированной поверхностью.

Методы механоактивации дисперсных систем пигментов, использованные для проведения экспериментов, различаются между собой по принципу воздействия на систему. Диспергирующее воздействие ультразвука основано на явлении кавитации, которое возникает в жидкости в результате местного понижения давления при прохождении акустической волны большой интенсивности. Образовавшиеся кавитационные пузырьки при захлопывании излучают ударные волны. Дезагломерация частиц может происходить в течение короткого времени и сопровождается образованием свежей поверхности с большим числом активных центров адсорбции [30-33].

Остальные методы, использованные в рамках настоящих исследований, имеют другой принцип диспергирования. Как дезинтегратор, так и метод виброволнового воздействия не создают столь интенсивных колебаний, чтобы преодолеть ка-

витационный порог, а воздействуют на систему чисто механически в звуковом диапазоне частот. Из рис. 1 видно, что как в присутствии, так и в отсутствие поверхностно-активного полимера результаты, полученные при использовании дезинтегратора и виброволнового воздействия, очень схожи и характеризуют эффективность вибрационного воздействия на систему.

В результате проведенных исследований стабильности и дисперсности на примере ряда систем показано, что оптимальными параметрами виброволнового воздействия являются частота 50 Гц, время может варьироваться от 5 до 10 мин. в зависимости от обрабатываемой системы и других специфических требований, оптимальными параметрами ультразвуковой обработки являются 2 мин. при 1.5 Вт/см^2 [21].

Для подтверждения протекания адсорбции полимера на пигментных частицах в дисперсных системах и выявления особенностей адсорбционных процессов, протекающих в условиях механоактивации, а также исследования влияния природы пигмента и способа механоактивации на характер взаимодействия полимера с поверхностью частиц проведены исследования методом инфракрасной Фурье-спектроскопии [27, 29]. Проведено сравнение ИК-спектров образцов дисперсий пигментов TiO_2 и Fe_2O_3, полученных в отсутствие интенсивного механического воздействия (при перемешивании на лабораторной мешалке) в воде и в 1% водном растворе этилгидроксиэтилцеллюлозы (ЭГЭЦ) с ИК-спектрами образцов этих дисперсий, полученных при диспергировании механическим способом (в дезинтеграторе и на вибростенде) и с использованием УЗ-обработки. Эти данные позволили подтвердить факт адсорбции полимера на поверхности пигментных частиц. Сравнение ИК-спектров пигментов TiO_2 и Fe_2O_3, обработанных раствором ЭГЭЦ, с ИК-спектрами исходных пигментов и ЭГЭЦ показывает, что на фоне полос оксида появляются дополнительные полосы поглощения, принадлежащие ЭГЭЦ, что говорит об адсорбции полимера на поверхности частиц оксида. Об участии поверхностных групп Me-O оксидов во взаимодействии с ЭГЭЦ свидетельствует появление в разностных спектрах интенсивного пика при 885 см$^{-1}$ в спектрах с TiO_2 и при 670 см$^{-1}$ в случае Fe_2O_3. Появление данных полос обусловлено перераспределением связей металл-кислород на поверхности оксидов вследствие адсорбции полимера. Кроме того, при адсорбции ЭГЭЦ уменьшается интенсивность поверхностных «свободных» гидроксильных групп оксида титана, что вызвано их взаимодействием с ЭГЭЦ.

В спектре ЭГЭЦ после взаимодействия с поверхностью оксидов можно отметить ряд отличий от спектра исходного полимера. В частности, уменьшается интенсивность полосы 1635 см$^{-1}$, то есть при адсорбции на пигментах ЭГЭЦ освобождается от части слабо связанной воды. Полоса валентных колебаний ν(OH) свободных OH-групп ЭГЭЦ при 3731 см$^{-1}$ исчезает, то есть OH-группы ЭГЭЦ реагируют с поверхностью оксидов. Значительно изменяется вид спектра в других областях – в области валентных колебаний связей C-H при 2800-2980 см$^{-1}$, в области колебаний связей C-O-C и C-O-H. Уменьшается интенсивность полосы пиранозных колец при 1170 см$^{-1}$ и исчезает полоса при 1030 см$^{-1}$, принадлежащая первичным спиртовым группам. Полоса вторичных спиртовых групп смещается от 1070 см$^{-1}$ в исходной ЭГЭЦ к 1096 см$^{-1}$, а полоса простых эфирных группировок смещается от 1122см$^{-1}$ к 1096 см$^{-1}$.

По росту интенсивности полос поглощения адсорбированного полимера (интенсивности полосы валентных колебаний связей C-H в группировках -CH_2- при 2920-2927 см$^{-1}$ приняты за стандарт в измерениях количества адсорбированной ЭГЭЦ) можно оценить влияние механоактивации на адсорбционное взаимодействие ЭГЭЦ с оксидами титана и железа, т.е. во сколько раз увеличивается количество адсорбированного полимера под воздействием различных методов механоактивации. Эти данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Соотношение количества адсорбированного полимера на поверхности пигментов в присутствии и отсутствие различных типов механоактивации.

Система	Отношение интенсивности полос поглощения адсорбированной ЭГЭЦ после и до механоактивации	
	Механическая обработка	Ультразвуковая обработка
TiO_2	1.7	3.5
Fe_2O_3	1.3	1.7

Видно, что оба типа механоактивации приводят к увеличению количества адсорбированного полимера, причем для одного и того же оксида наблюдаются существенные различия между воздействием ультразвуковой и механической обработки. Для TiO_2 увеличение количества адсорбированного полимера несколько больше по сравнению с Fe_2O_3.

Доказательством появления новых активных центров адсорбции на свежеобразованной поверхности в результате механоактивации служит также тот факт, что изменение интенсивностей и отношений интенсивностей различных полос молекулы ЭГЭЦ различно, то есть наблюдаемые изменения невозможно объяснить только как результат увеличения общего количества адсорбированной ЭГЭЦ из-за роста площади поверхности при дезагрегировании. Одновременно происходит и рост количества измененных (взаимодействующих с поверхностью оксидов) фрагментов молекулы.

Для более детального изучения процессов, происходящих в дисперсных системах пигментов TiO_2 и Fe_2O_3 при механоактивации и характеристик формирующихся при этом полимерных адсорбционных слоев эффективность модификации поверхности пигментов этилгидроксиэтилцеллюлозой была исследована методом электрокинетической звуковой амплитуды (ЭЗА). Этот метод основан на измерении интенсивности звуковых волн, излучаемых частицами, движущимися в переменном электрическом поле высокой частоты. Метод позволяет измерить ξ-потенциал поверхности частиц пигмента и их т.н. динамическую мобильность в переменном электрическом поле, изменение которой характеризует толщину поверхностного слоя адсорбата [37-42]. Динамическая мобильность частиц является приведенной величиной, не зависящей от свойств дисперсной фазы и дисперсионной среды. Она связана с ξ-потенциалом следующей зависимостью:

$$\mu_D = \frac{2*\varepsilon*\xi}{3*\eta} * G\left(\frac{\omega * r^2}{\nu}\right) * \left[1 + f(\lambda,\omega)\right] \qquad (1)$$

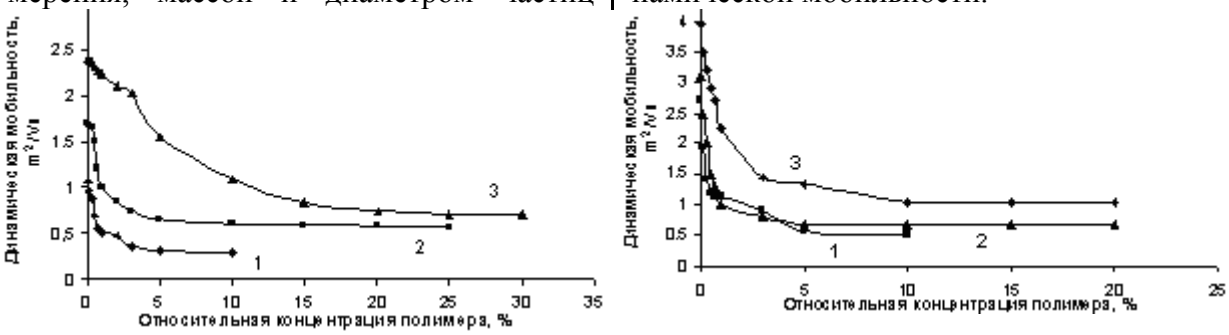
где r – радиус частицы, η – вязкость жидкости, ε – электропроводность жидкости, ν – кинематическая вязкость. Безразмерная величина λ – параметр, характеризующий электропроводность поверхности частиц. Функция 1 + f(λ,ω) пропорциональна тангенциальной составляющей электрического поля на поверхности частиц, G(r) – коэффициент инерции частиц при движении в осциллирующем электрическом поле.

На рис. 4 представлены зависимости динамической мобильности частиц диоксида титана и оксида железа от относительной концентрации полимерного модификатора.

Из рис. 4 видно, что значения динамической мобильности частиц пигментов, не покрытых полимером (начальные точки кривых) до и после интенсивного воздействия сильно различаются. Без обработки начальное значение динамической мобильности составляет, например, для диоксида титана 1.05, тогда как в процессе ультразвуковой обработки эта величина резко возрастает и составляет 2.4. Это свидетельствует об активации поверхности частиц при механической обработке и образовании при дезинтеграции новой поверхности с нескомпенсированными зарядами.

Частицы дисперсии, подвергнутой механоактивации в отсутствие полимера быстро коагулируют, однако при частотах

переменного электрического поля порядка 1 МГц, при которых проводились эти измерения, массой и диаметром частиц можно пренебречь, т.к. они не оказывают существенного влияния на значения динамической мобильности.



а б

Рис. 4. Зависимость динамической мобильности частиц диоксида титана («а») и оксида железа («б») в 1% водной дисперсии от относительной концентрации полимерного модификатора этилгидроксиэтилцеллюлозы (ЭГЭЦ). 1 – без механоактивации, 2 – после виброволнового воздействия, 3 – после ультразвуковой обработки.

По мере добавления полимера в систему наблюдается изменение значения ξ-потенциала и динамической мобильности в результате протекания адсорбции полимера на поверхности частиц. Знак изменения напрямую связан с наличием и зарядом ионов в полимерных молекулах – неионные полимеры, в данном случае ЭГЭЦ, понижают значения динамической мобильности частиц при адсорбции, ионогенные, например, сополимеры акриловой кислоты, – повышают. При добавлении первых порций полимера наблюдается значительное изменение ξ-потенциала и динамической мобильности, затем эти величины меняются не столь заметно и вскоре достигают постоянной величины, что соответствует насыщению адсорбционного слоя. Относительная концентрация полимера, при которой изменение динамической мобильности прекращается и кривая выходит на плато, называется концентрацией насыщения [43-45].

Изменение значений динамической мобильности частиц по мере увеличения концентрации полимера позволяет судить о процессе адсорбции полимера на поверхности частиц. Важными параметрами тут являются значения концентрации насыщения адсорбционного слоя, изменение значения динамической мобильности относительно исходной величины, т.е. наклон кривой на начальном участке, а также значения динамической мобильности в начальный момент, т.е. в отсутствие полимера в системе и в момент насыщения адсорбционного слоя. Сравнение этих значений для различных систем позволяет сделать выводы о протекании адсорбции полимера и влиянии на нее различных факторов, например, наличия интенсивного механического воздействия на систему.

Сравнивая кривые на рис. 4, в частности, для диоксида титана можно видеть, что без механоактивации насыщение адсорбционного слоя полимера достигается при 1% ЭГЭЦ по отношению к пигменту, затем, после 3%, наблюдается дальнейшее осаждение полимера. Для дисперсий после виброволнового воздействия значение ζ-потенциала и динамической мобильности частиц пигмента выше за счет активации поверхности и насыщение адсорбционного слоя достигается лишь к 5% полимер/пигмент, а после ультразвуковой обработки дисперсии вследствие активации поверхности насыщение адсорбционного слоя достигается лишь к 15% полимер/пигмент.

Таким образом, сравнивая концентрации насыщения адсорбционных слоев для обработанных и необработанных образцов, полученные методом ЭЗА, можно заключить, что механоактивация приводит не только к увеличению стабильности и дисперсности системы, но и к более активной сорбции полимера на поверхности, а значит, к увеличению общего количества адсорбированного полимера. Однако механическая обработка влечет за собой снижение размера частиц и, следовательно, увеличение

суммарной площади поверхности частиц дисперсной фазы, следовательно, увеличение суммарного количества адсорбированного полимера. Для получения данных о росте количества адсорбированного полимера на единицу площади поверхности частиц были проведены вычисления соотношений площади поверхности частиц до и после механообработки для сравнения с соотношением концентраций насыщения.

Принимая, что частицы имеют сферическую форму, соотношение суммарных площадей поверхности частиц до и после механоактивации может быть получено как соотношение средних диаметров частиц.

Подставляя значения размеров частиц при концентрации насыщения для обработанных и необработанных дисперсий TiO_2 и Fe_2O_3, можно вычислить увеличение площади поверхности частиц при механической обработке. Эти данные представлены в табл. 2. Погрешность при определении средних размеров частиц методами ЭЗА и светорассеяния не превышает 5%.

Таблица 2. Увеличение площади поверхности частиц пигмента, стабилизированных полимером при концентрации насыщения после интенсивной обработки (по данным измерений размеров частиц методом ЭЗА).

Система	Средний диаметр частиц, мкм			Соотношение площадей поверхности частиц после и до обработки $S_{tot\,2}/S_{tot\,1}$		Соотношение концентраций насыщения после и до механической обработки	
	Без механообработки	После вибромеханической обработки	После УЗ-обработки	Виброволновая обработка	УЗ- обработка	Вибро	УЗ
TiO_2 + ЭГЭЦ	0.85	0.52	0.25	1.6	3.4	5	15
Fe_2O_3 + ЭГЭЦ	1.4	0.65	0.3	2.1	4.7	3	7

Из табл. 2 видно, что для обеих систем суммарная площадь поверхности частиц увеличивается соответственно в 1.6 и 2.1 раза после виброволнового воздействия и в 3.4 и 4.7 раза после ультразвуковой обработки. Однако значения концентраций насыщения увеличиваются соответственно в 5 и 3 раза (вибромеханическое воздействие) и в 15 и 7 раз (ультразвук). Это доказывает, что количество адсорбированного полимера на единицу поверхности после механоактивации возрастает.

Измерения показателя преломления супернатанта дисперсий подтвердили практически полное осаждения полимера на поверхности пигментных частиц при концентрациях ниже и равных концентрациям насыщения адсорбционного слоя. Это позволило получить данные о количестве адсорбированного полимера, а следовательно, зная суммарную площадь поверхности частиц дисперсной фазы и принимая, что плотность полимера в слоях равна его плотности в массе, можно оценить значения толщин адсорбционных слоев этилгидроксиэтилцеллюлозы. Результаты вычислений представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что для обеих исследованных систем толщина адсорбционных слоев после вибромеханической и ультразвуковой обработки возрастала. Особенно ярко этот эффект проявился на примере дисперсии диоксида титана, где после виброволнового воздействия толщина слоя адсорбированного полимера выросла в 2 раза, а после ультразвуковой обработки – в 3.4 раза. Это доказывает факт активации поверхности пигментов в процессе механической обработки их водных дисперсий, сопровождающейся эффективной дезагломерацией и дезинтеграцией частиц и образованием новой поверхности с активными центрами адсорбции, что открывает возможности для модификации поверхности пигментов поверхностно-активными соединениями различной природы для придания поверхности новых свойств [46].

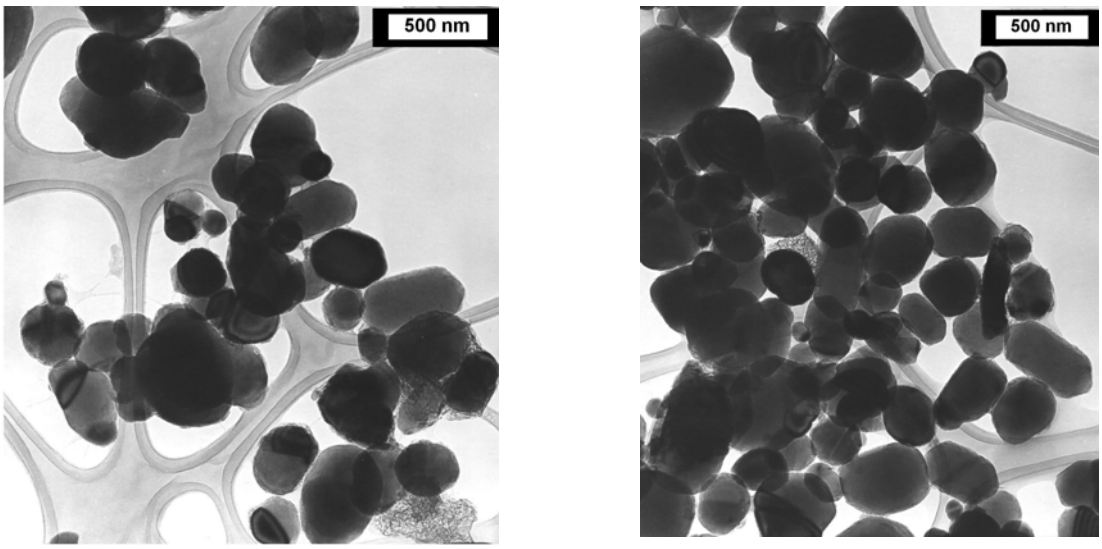
Таблица 3. Значения величины адсорбции и толщины адсорбционных слоев полимера для механически обработанных и необработанных дисперсий.

Система	Количество адсорбированного полимера на поверхности пигмента, $*10^6$ г/см^2/Толщина адсорбционного слоя полимера на поверхности частиц пигмента, нм.			Соотношение толщин слоев для обработанных и необработанных дисперсий.	
	Без обработки	Виброволновое воздействие	УЗ-обработка	Вибро/без обработки	УЗ/без обработки
TiO_2 + ЭГЭЦ	0.45 / 5	0.92 / 10	1.65 / 17	2	3.4
Fe_2O_3 + ЭГЭЦ	0.21 / 11	0.68 / 13	1.43 / 16	1.2	1.5

С целью получения наглядного представления о процессах, протекающих на поверхности частиц при традиционной адсорбции полимеров и при активированной адсорбции вследствие механоактивации, водные дисперсные системы TiO_2 и Fe_2O_3, модифицированные этилгидроксиэтилцеллюлозой были исследованы методом проникающей электронной микроскопии, что позволяет получить фотографии частиц дисперсной системы и адсорбционных слоев полимеров. Для проведения этих исследований образцы дисперсных систем были предварительно нанесены на подложку и высушены.

Фотографии частиц TiO_2 без добавления полимера до и после ультразвуковой обработки приведены на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что частицы дисперсной фазы сильно агрегированы; размер агрегатов для механически необработанных систем составляет порядка 1 мкм. для используемой марки диоксида титана, что согласуется с результатами, полученными ранее при измерении размера частиц. После интенсивной (ультразвуковой) обработки размер частиц увеличивается из-за коагуляции вследствие механической активации и достигает 4-5 мкм. В результате такой коагуляции наблюдается быстрая седиментация и разрушение дисперсной системы, как было отмечено выше. Из рис. 5 также видно, что форма первичных частиц, а также агрегатов частиц близка к сферической, что подтверждает правильность допущения, принятого для расчета площади поверхности частиц.



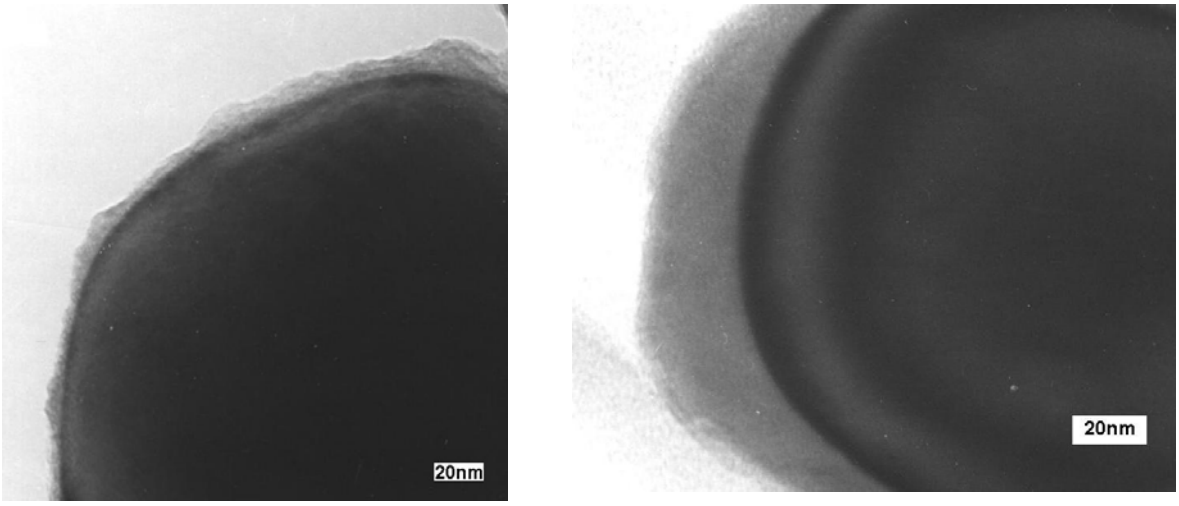
а б

Рис. 5. Фотографии частиц диоксида титана в водной дисперсии. а – без интенсивной обработки, б – после ультразвуковой обработки.

Далее проведены исследования водных дисперсных систем TiO_2 и Fe_2O_3, модифицированных этилгидроксиэтилцеллюлозой. На рис. 6 и 7 представлены фотографии частиц с адсорбционными слоями полимера для дисперсных систем до и после механоактивации.

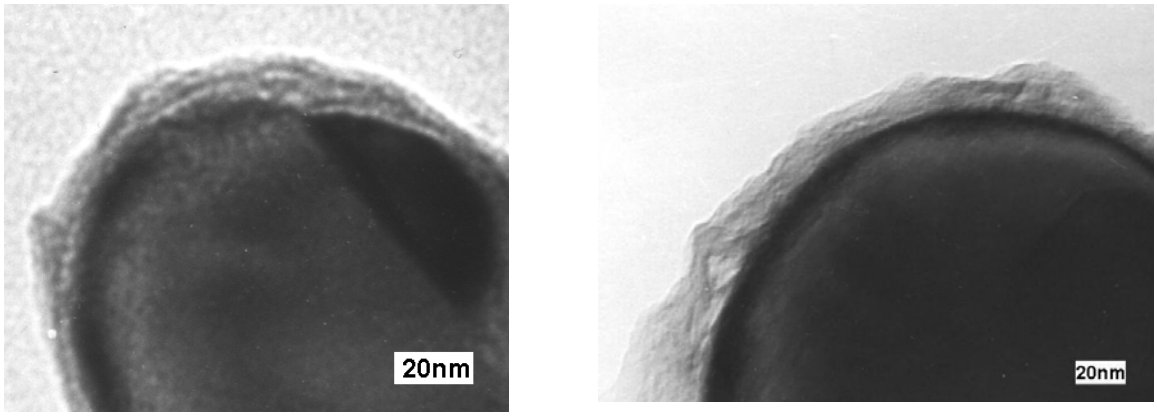
Похожие результаты были получены для водных дисперсных систем оксида железа.

Из фотографий на рис. 6 и 7 видно, что толщина адсорбционных слоев полимера на поверхности частиц до и после механоактивации сильно различаются. После ультразвуковой обработки толщина адсорбционных слоев возрастает в 4 раза для TiO_2 и в 2 раза для Fe_2O_3. Эти результаты позволяют подтвердить ранее сделанный вывод о том, что интенсивная механическая, в частности, ультразвуковая обработка сильно влияет на процесс взаимодействия пигмента и полимера в дисперсных системах, значительно повышает количество адсорбированного полимера за счет активации поверхности, что приводит к увеличению толщины адсорбционных слоев. Данные исследований методом проникающей электронной микроскопии хорошо согласуются с результатами расчетов параметров частиц и адсорбционных слоев, приведенных выше. Однако вопрос о структуре таких слоев и влиянии механоактивации на их структуру остается открытым.



а б

Рис. 6. Фотографии частиц диоксида титана в водной дисперсии, модифицированной ЭГЭЦ при концентрации насыщения (а – без интенсивной обработки, толщина адсорбционного слоя 4-6 нм, б – после ультразвуковой обработки, толщина адсорбционного слоя 15-20 нм).



а б

Рис. 7. Фотографии частиц оксида железа в водной дисперсии, модифицированной ЭГЭЦ при концентрации насыщения (а – без интенсивной обработки, толщина адсорбционного слоя 8 – 12 нм, б – после ультразвуковой обработки, толщина адсорбционного слоя 15-20 нм).

Для получения количественной информации о строении образующихся на поверхности частиц адсорбционных слоев полимера могут быть использованы зависимости ξ-потенциала и динамической мобильности от частоты переменного электрического поля, воздействующего на дисперсную систему.

Исследование дисперсных систем методом Электрокинетической Звуковой Амплитуды позволяет получить такие частотные зависимости в соответствии с методикой, описанной в литературе [44]. Авторы исходят из допущения, что адсорбционный слой полимера на поверхности частиц твердой фазы не

является однородным, а состоит из двух подслоев, внешнего и внутреннего. Схематически это представлено на рис. 8.

Внутренний слой, расположенный непосредственно на поверхности частицы, является более плотным, он образуется за счет непосредственного адсорбционного взаимодействия пигмента и полимера.

Рис. 8. Модель адсорбционного слоя полимера. Δ – толщина внутреннего слоя, d – толщина внешнего слоя, ξ0, ξΔ и ξΔ+d – значения ξ-потенциала соответственно чистой поверхности частицы, на границе между слоями и на границе внешнего слоя.

Внешний слой более рыхлый, образован в результате межмолекулярных взаимодействий и представляет собой, в более широком смысле, слой полимера с более высокой степенью набухания. Граница между этими слоями весьма условна, по-видимому, речь идет о градиентном изменении плотности, но может быть определена как граница между молекулами полимера, вступившими в адсорбционное взаимодействие с поверхностью пигмента и молекулами, взаимодействующими друг с другом. Анализ частотных зависимостей ξ-потенциала и динамической мобильности частиц дисперсной системы, полученных методом ЭЗА, позволяет произвести расчет толщины внешнего и внутреннего слоя полимера. Формула для расчета выглядит следующим образом:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \ell^{-\kappa\Delta}\left\{-\frac{i\omega\alpha/\gamma - k^2}{k^2-\kappa^2}\cdot\left[\ell^{-\kappa\Delta}\left(1+\frac{\kappa}{k}thkd\right)-\frac{\kappa^2}{k^2 chkd}\right]-\frac{i\omega\alpha}{\gamma k^2}\right\} \qquad (2)$$

где: $k^2 = \frac{\alpha}{\eta}\left(1+\frac{i\omega\eta}{\gamma}\right)$ и $\gamma = \omega_0\eta$

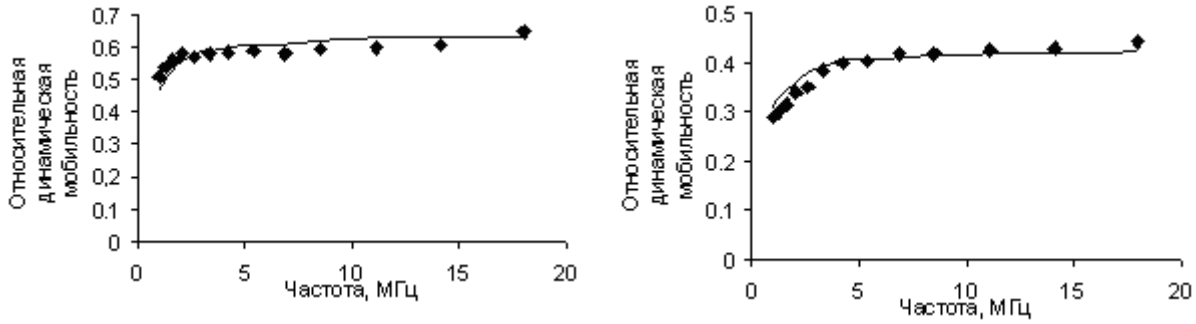
μ/μ_0 – соотношение динамической мобильности частицы, покрытой слоем полимера, к динамической мобильности чистой частицы. Δ – толщина внутреннего адсорбционного слоя, d – толщина внешнего адсорбционного слоя, ω – частота переменного электрического поля, η – динамическая вязкость системы, κ – параметр Дебая-Хюккеля, α – коэффициент свернутости макромолекулы, ω_0 – частота релаксации.

Необходимо также учитывать изменение размеров частиц дисперсии при добавлении полимерного стабилизатора, поскольку, как было показано выше, размер частиц дисперсии в присутствии полимера заметно ниже, чем без него. При интенсивной обработке системы разница размеров частиц чистого пигмента и пигмента, стабилизированного поверхностно-активным полимером еще выше. При измерениях ξ-потенциала и динамической мобильности методом ЭЗА при низких частотах массой и размером частиц можно пренебречь, однако при использовании данных, полученных в диапазоне более высоких частот, необходимо вводить в расчет коэффициент инерции частицы. Коэффициент инерции вычисляется следующим образом:

$$G(r) = \frac{1+(1+i)\sqrt{r/2}}{1+(1+i)\sqrt{r/2}+i(r/9)(3+2(\Delta\rho/\rho_m))} \qquad (3)$$

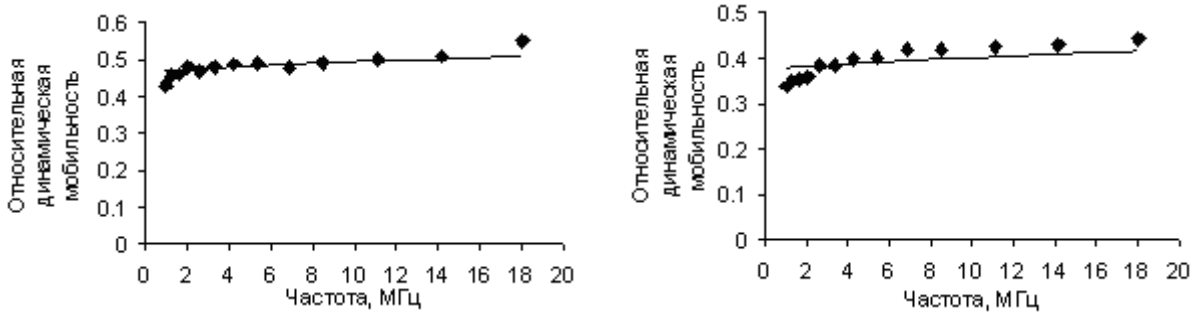
где r – радиус частицы, ρ_m – плотность среды, Δρ – разность плотностей частиц и среды.

Методика расчета заключалась в следующем. Во-первых, для каждой частоты, при которой проводились измерения, были вычислены соотношения экспериментальных величин динамической мобильности частиц пигмента, модифицированного слоем адсорбированного полимера, и частиц чистого пигмента (точки на рис. 9 и 10). Затем, используя уравнение (1), для каждой исследованной частоты были вычислены значения толщины внутреннего (Δ) и внешнего (d) адсорбционных слоев полимера и определены средние значения. Подставляя средние значения Δ и d в уравнение (1), были получены теоретические значения соотношений величин динамической мобильности частиц модифицированного и чистого пигмента для всего диапазона частот и построены зависимости (линии на рис. 9 и 10). Сравнивая экспериментальные и теоретические данные, можно сделать вывод об их соответствии и правильности произведенных вычислений.



а б

Рис. 9. Зависимость относительной динамической мобильности частиц 1% водной дисперсии диоксида титана, модифицированного ЭГЭЦ при концентрации насыщения от частоты переменного электрического поля. Точки – экспериментальные данные, линия – теоретические результаты (а – без механоактивации, б – после ультразвуковой обработки).



а б

Рис. 10. Зависимость относительной динамической мобильности частиц 1% водной дисперсии оксида железа, модифицированного ЭГЭЦ при концентрации насыщения от частоты переменного электрического поля. Точки – экспериментальные данные, линии – теоретические результаты (а – без механоактивации, б – после ультразвуковой обработки).

В соответствии с такой методикой были рассчитаны значения толщины внутренних и внешних адсорбционных слоев ЭГЭЦ для дисперсных систем TiO_2 и Fe_2O_3, полученных в присутствии и отсутствие ультразвуковой обработки в качестве метода механической активации системы. Эти данные представлены в табл. 4, а на рис. 9 и 10 показана сходимость экспериментальных и расчетных данных в виде зависимостей экспериментальных (точки) и теоретических (линии) величин относительной динамической мобильности от частоты.

Сравнивая значения толщин адсорбционных слоев, можно заметить, что для обеих исследованных систем ультразвуковая обработка влияет главным образом

на внутренний адсорбционный слой, образующийся благодаря взаимодействию полимера с поверхностью пигмента, при этом толщина внутреннего слоя после обработки существенно увеличивается. Толщина внешнего слоя в результате ультразвуковой обработки изменяется не столь значительно. Это доказывает ранее сделанный вывод об активации поверхности пигмента в результате механообработки, появлении новых активных центров адсорбции на поверхности пигмента, что ведет к активированной адсорбции полимера с образованием более толстых и плотных адсорбционных слоев. Различия в значениях толщины адсорбционных слоев, полученных в результате вычислений и с помощью методов ЭЗА и проникающей электронной микроскопии можно объяснить погрешностью при определении размеров частиц и динамической мобильности, а также некоторой неравномерностью осаждения полимера на частицах, что видно из фотографий, полученных на электронном микроскопе.

Таблица 4. Значения толщины внутренних и внешних адсорбционных слоев полимера на поверхности пигментов

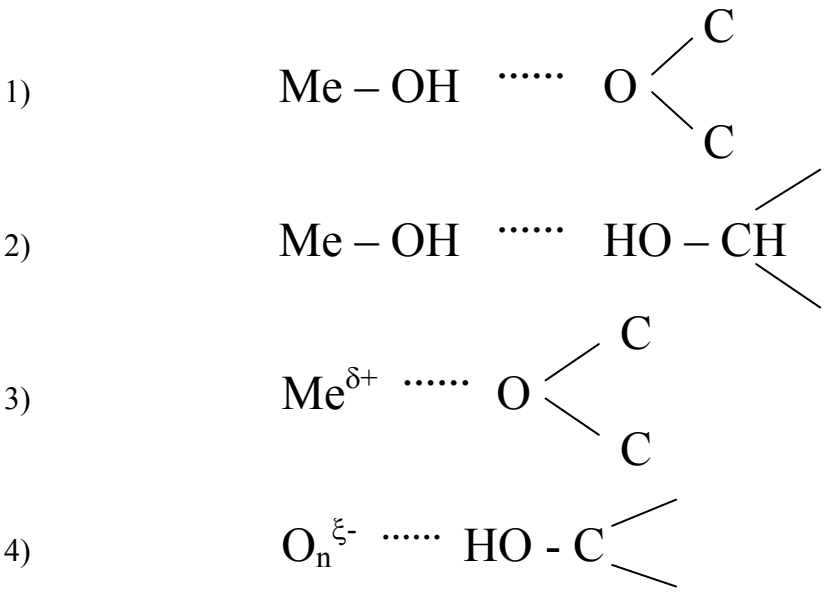
Система	Значения толщины адсорбционных слоев полимера без механоактивации		Значения толщины адсорбционных слоев полимера после ультразвуковой обработки	
	Внутренний слой Δ, нм.	Внешний слой d, нм.	Внутренний слой Δ, нм.	Внешний слой, d, нм.
TiO_2 + ЭГЭЦ	1.2	4.7	8.7	6.5
Fe_2O_3 + ЭГЭЦ	2.4	7.3	3.8	7.7

Причины формирования адсорбционных слоев различной плотности в зависимости от природы пигмента и интенсивного воздействия на систему могут быть выявлены при изучении конформации адсорбированных макромолекул методом ИК-Фурье-спектроскопии [29]. Из рассмотрения изменений в ИК-спектрах ЭГЭЦ при ее адсорбции на оксидах, можно заключить, что ЭГЭЦ связывается с поверхностью через гидроксильные группы и при этом происходят значительные изменения конформации макромолекулы по сравнению с ее конформацией в чистом виде или в матрице KBr.

В принципе, возможны два крайних случая расположения фрагментов макромолекулы относительно поверхности – «клещеобразная» структура, когда ЭГЭЦ связывается с поверхностью только при помощи ацетального кислорода и через боковые гидроксильные группировки, а пиранозные кольца находятся на расстоянии от поверхности, или «плоская» конформация, когда во взаимодействии с поверхностью принимают участие как концевые ОН-группы, так и ОН-группы пиранозных колец. Из ИК-спектров следует, что адсорбция ЭГЭЦ на Fe_2O_3 происходит преимущественно в «клещеобразной» конформации, так как наблюдается конформационный переход «кресло-ванна» пульсационных колебаний пиранозных колец – вместо характерной для креслообразной формы полосы 870 $см^{-1}$ в исходной ЭГЭЦ при адсорбции появляется полоса 911 $см^{-1}$, принадлежащая конформации «ванна». В случае TiO_2 ЭГЭЦ адсорбируется преимущественно в «плоской» конформации, так как сильно возрастают интенсивности полос поглощения группировок С-Н пиранозных колец 1314 и 1419 $см^{-1}$.

Различия в росте количества адсорбированной ЭГЭЦ между TiO_2 и Fe_2O_3 можно объяснить в рамках такой модели различных конформационных состояний ЭГЭЦ на TiO_2 и Fe_2O_3. В плоской конформации адсорбированные молекулы могут быть упакованы более плотно, чем в клещеобразной, и молекул, необходимых для максимального заполнения поверхности, нужно больше.

Известно о существовании различных активных центров на поверхности TiO_2 и Fe_2O_3. Взаимодействие этих центров с адсорбированными молекулами ЭГЭЦ может привести к образованию следующих связей:



Реакции 1-4 могут протекать как с образованием новых водородных связей, так и по кислотно-основному типу. Реакции типа 3 и 4 связаны с наличием на поверхности координационно ненасыщенниых ионов $Me^{\delta+}$ и кислородных дефектов $O_n^{\xi-}$, которые освобождаются от сорбированной на них воды с последующим ее замещением на молекулы полимера. На участие ОН-групп во взаимодействии пигментов с молекулами ЭГЭЦ указывает исчезновение полос поглощения свободных ОН-групп поверхности оксидов 3694 $см^{-1}$ и свободных ОН-групп ЭГЭЦ 3731 $см^{-1}$. Таким образом, методом ИК-спектроскопии установлены группы, участвующие в связывании полимера с поверхностью пигмента, а также сделаны выводы о конформационных изменениях ЭГЭЦ в процессе адсорбции [27-29].

В результате исследований с помощью методов ИК-спектроскопии, ЭЗА и проникающей электронной микроскопии показано, что интенсивное механическое воздействие приводит к активизации процессов адсорбции молекул полимера на свежеобразованной поверхности пигментов, т.к. в процессе механоактивации в присутствии полимера происходит диспергирование агломератов пигментных частиц, сопровождающееся образованием «свежей» поверхности с большим числом активных центров адсорбции, на которой происходит дополнительное образование адсорбционно- сольватных слоев вследствие активированной адсорбции полимерного модификатора. Интенсивное механическое воздействие приводит к изменению толщины и структуры адсорбционных слоев полимера.

2. Модификация поверхности частиц полимерами в водных дисперсных системах органических пигментов

Органические пигменты представляют значительный интерес с точки зрения модификации их поверхности и эффективного диспергирования в водной среде. Они имеют гидрофобную поверхность и практически не смачиваются водой. Хотя общее представление о том, что коллоидные стабилизаторы гидрофобных частиц в воде должны иметь амфифильную природу и были известны, более конкретная информация об оптимальных структурах амфифильных полимерных стабилизаторов отсутствовала. Для выяснения этого вопроса в качестве объектов исследования были выбраны фталоцианин меди (CuPc) и сажа (технический углерод), которые являются широко используемыми пигментами. В качестве модификаторов была использована серия новых специально синтезированных статистических, двух и трехблочных, а также графт-сополимеров метилвинилового эфира с точно определенной молекулярной структурой и закономерно варьируемыми параметрами [47, 48] (табл. 5). Исследованные сополимеры являются дифильными, т.к. включают в себя гидрофильные звенья полиме-

тилвинилового эфира и гидрофобные звенья изобутилвинилового эфира.

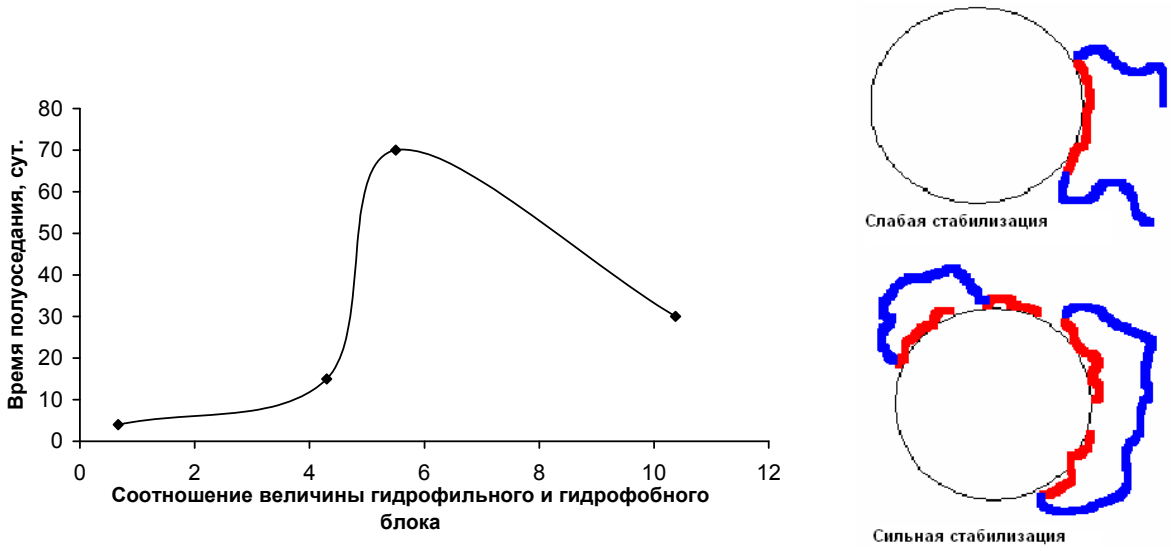
Эти сополимеры способны к взаимодействию с гидрофобной поверхностью органических пигментов благодаря наличию гидрофобных фрагментов изобутилвинилового эфира, а гидрофильные участки метилвинилового эфира, обращенные в водную фазу, обеспечивают создание амфифильных полимерных пленок на поверхности частиц.

Проведенные исследования стабильности водных дисперсий показали принципиальную возможность модификации поверхности органических пигментов дифильными сополимерами метилвинилового эфира, а также позволили выявить наиболее оптимальный состав и структуру полимера. Эти данные приведены в табл. 5 и на рис. 11.

Из табл. 5 видно, что моноблочные и статистические сополимеры не обладают стабилизирующей способностью.

Таблица 5. Седиментационная стабильность водных дисперсных систем фталоцианина меди и сажи, стабилизированных сополимерами полиметилвинилового эфира.

Стабилизатор	Mn (к)	Стабильность, сут.	
		CuPc	Сажа
PMVE 95	5600 (1.09)	1	0.5
PIBVE 22	2300 (1.07)	2	1.5
PMVE 30 –ст– PIBVE 70	4500 (1.09)	0.3	0.2
PMVE 50 –ст– PIBVE 50	6200 (1.18)	0.4	0.3
PMVE 80 –ст– PIBVE 20	5300 (1.15)	0.4	0.2
PMVE 36 –б– PIBVE 54	7500 (1.07)	4	3
PMVE 43 –б– PIBVE 10	3500 (1.13)	15	12
PMVE 55 –б– PIBVE 10	4200 (1.2)	70	65
PMVE 83 –б– PIBVE 8	5700 (1.15)	30	26
PMVE 50 –б– PIBVE 20 –б– PMVE 50	7800 (1.18)	8	7
PMVE 62 –б– PIBVE 10 –б– PMVE 62	8200 (1.22)	15	16
PIBVE 26 –б– PMVE 40 –б– PIBVE 26	7600 (1.25)	30	28
PIBVE 22 –б– PMVE 75 –б– PIBVE 22	8800 (1.35)	90	80
PODVE 4 –б– PMVE 168 –б– PODVE 4	12000 (1.18)	90	95
PMVE 48 –б– PODVE 11 –б– PMVE 48	7300 (1.5)	7	5
PMVE 28 –б– PODVE 10 –б– PMVE 28	8400 (1.3)	1	2



а б

Рис. 11. Оптимизация состава двухблочных (а) и структуры трехблочных сополимеров метилвинилового эфира (б) ▬ - гидрофильный блок, ▬ - гидрофобный блок.

Для двухблочных сополимеров было установлено, что наиболее эффективными стабилизаторами являются полимеры, у которых соотношение длины гидрофильного и гидрофобного блоков составляет 5-6 (рис. 11). Для трехблочных сополимеров установлена четкая зависимость эффективности модификации и стабилизирующей способности от структуры полимера. Полимеры с гидрофильным блоком в центре обеспечивают стабилизацию, с гидрофобным блоком в центре – нет [47, 48].

Вероятная схема строения поверхностного адсорбционного слоя представлена на рис. 11 б. В соответствии со схемой именно в случае трехблочного полимера с гидрофильным блоком в центре обеспечивается лучшее экранирование адсорбированных на поверхности частиц гидрофобных блоков ПМВА и формирование стабильного «двухслойного» адсорбционного слоя.

3. Температурно-контролируемая модификация поверхности частиц органических пигментов сополимерами метилвинилового эфира

Как уже указывалось выше, сорбция полимеров на поверхности твердых частиц и, соответственно, их стабилизирующее действие определяются «соответствием» химической структуры поверхности и полимера. Иными словами, это может означать, что для каждого вида частиц требуется специальный синтез «своего» оптимального полимерного стабилизатора определенной структуры. Это может сделать проблему подбора стабилизаторов весьма непростой и дорогостоящей. В то же время известно [50, 51], что термочувствительные («smart») полимеры, имеющие нижнюю критическую температуру растворимости (НКТР) в водных растворах, способны существенно изменять свой гидрофильно – гидрофобный баланс (ГЛБ) при переходе через НКТР (выше НКТР они становятся более гидрофобными).

Можно было полагать, что это свойство позволит температурно контролировать сорбцию полимеров, структуру и свойства сорбционного слоя и соответственно коллоидную стабилизацию водных дисперсий без изменения химической природы коллоидного стабилизатора.

Поскольку полиметилвиниловый эфир в водных растворах имеет нижнюю критическую температуру растворения (НКТР = 37^0C), представляло значительный интерес изучить влияние температуры на стабилизирующую способность его сополимеров. Результаты этого эксперимента представлены в виде седиментационных кривых на рис. 12 [54.]

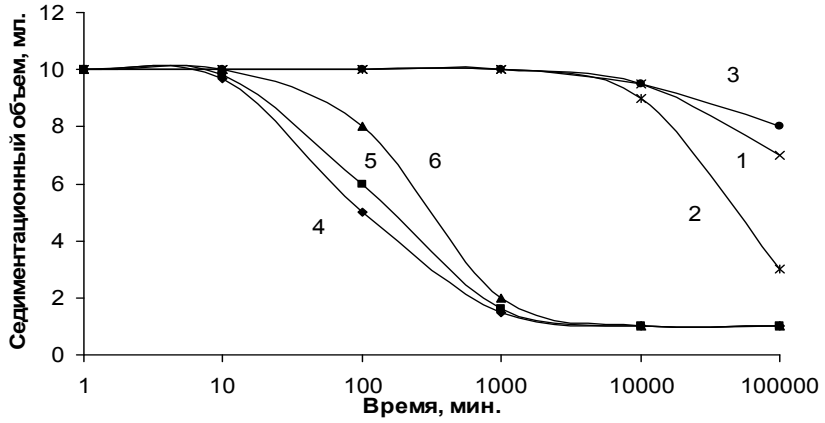


Рис. 12. Седиментационные кривые водных дисперсных систем CuPc, стабилизированных сополимерами метилвинилового эфира при температурах ниже НКТР (20 °С) и выше НКТР (50 °С).

PMVE 55 – PIBVE 10: 1 – при температуре 20 °С, 4 – при 50°С,

PMVE 83 – PIBVE 8: 2 – при температуре 20 °С, 5 – при 50°С,

PIBVE 22 – PMVE 75 – PIBVE 22: 3 – при температуре 20 °С, 6 – при 50°С.

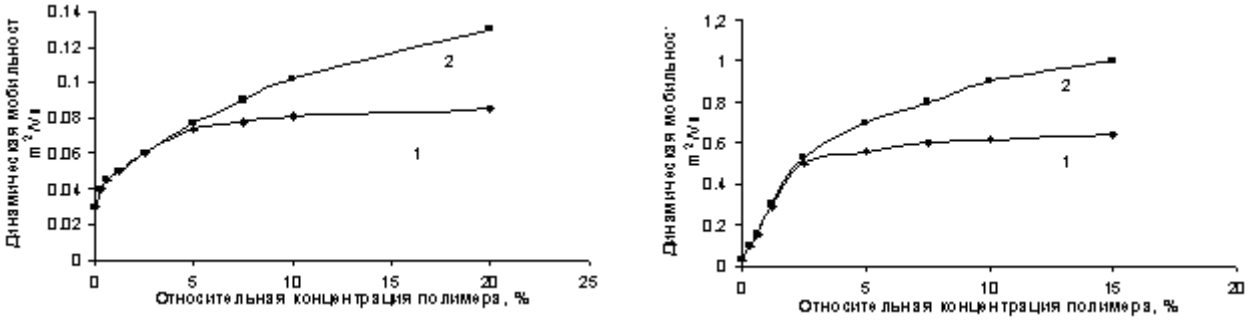
Концентрация CuPc – 1%, время УЗ-обработки 2 мин.

Как видно из рисунка, при температуре ниже НКТР наблюдается высокая стабилизирующая способность сополимеров. При температуре выше НКТР седиментация для всех трех сополимеров происходит гораздо быстрее. Можно заметить, что, несмотря на, отличия в составе и структуре сополимеров-стабилизаторов, седиментация протекает с практически одинаковой скоростью во всех трех системах, т.е. структурные различия исчезают.

Особенности температурно-зависимого поведения сополимеров полиметилвинилового эфира позволяют формировать поверхностные слои в результате термоосаждения полимеров на поверхности частиц пигмента. Метод НКТР-термоосаждения был описан в литературе [52]. Суть метода заключается в том, что НКТР-полимеры при нагревании существенно изменяют значение ГЛБ, что повышает их сродство к поверхности твердой фазы и обеспечивает прочное связывание, что позволяет разработать новые перспективные способы получения прочных полимерных покрытий.

Для экспериментов с термоосаждением полимеров дисперсии обрабатывались в поле ультразвука без охлаждения и благодаря нагреву за счет ультразвуковой обработки температура образцов достигала 45 – 50 ^{0}C. Это выше, чем НКТР полиметилвинилового эфира, и полимер, превращаясь из дифильного в полностью гидрофобный, за счет гидрофобного взаимодействия полностью осаждался на поверхности пигмента [50].

Приготовленные таким образом образцы дисперсий были исследованы методом ЭЗА с целью получения информации о параметрах адсорбционных слоев полимера. Эти данные приведены на рис. 13 [54].



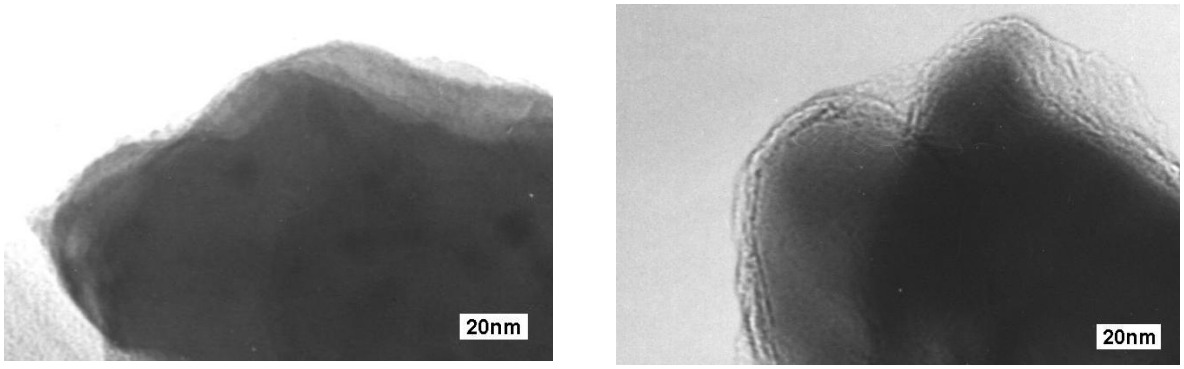
а б

Рис. 13. Зависимость динамической мобильности частиц фталоцианина меди от концентрации полимерного модификатора. Кривая 1 показывает процесс обычной адсорбции ниже точки НКТР, кривая 2 – термоосаждение полимера на поверхности при повышении температуры. а – двухблочный полимер PMVE 55 – PIBVE 10, б – трехблочный PIBVE 22 – PMVE 75 – PIBVE 22

Из рисунков видно, что при осаждении полимеров при 20°C (кривая 1) динамическая мобильность частиц последовательно растет (что говорит об увеличении толщины полимерного слоя) до примерно 3-5% концентрации полимера по отношению к пигменту, когда наступает насыщение полимерного слоя. Избыток полимера при введении дополнительных количеств полимера, по-видимому, остается в виде мицелл или микрочастиц в водной фазе. При термоосаждении выше НКТР насыщения полимерного слоя не наступает, т.к. весь полимер, добавленный в систему, осаждается на поверхности пигмента. Это дает возможность создавать на поверхности пигментных частиц прочные полимерные слои заданной толщины [50].

Водные дисперсные системы CuPc, стабилизированные сополимерами метилвинилового эфира были исследованы методом проникающей электронной микроскопии.

Фотографии частиц CuPc, стабилизированных двух- и трехблочными сополимерами метилвинилового эфира при помощи осаждения при температуре 20°C с использованием обработки в УЗ-поле, представлены на рис. 14. Толщина полимерных слоев ограничена количеством полимера, который может осаждаться на поверхности частиц до насыщения полимерного слоя. Различия в толщине слоя для двух- и трехблочных сополимеров согласуется с данными ЭЗА.



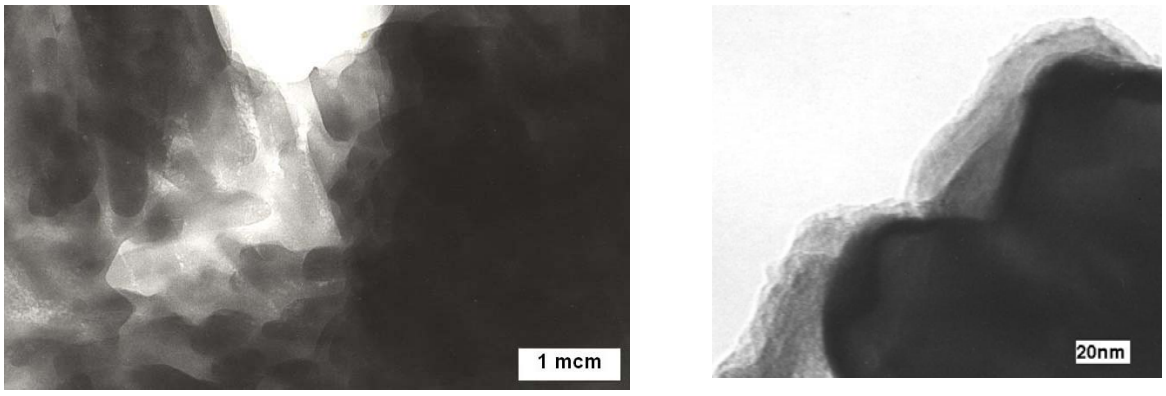
а б

Рис. 14. Фотографии частиц CuPc в водной дисперсии после ультразвуковой обработки при 20°С (ниже НКТР) (а – модификатор PMVE 55 – PIBVE 10, б – PIBVE 22 – PMVE 75 – PIBVE 22).

На рис. 15 показаны фотографии частиц CuPc, модифицированных сополимером PMVE55 – PIBVE10 по методу термоосаждения.

Из рис. 15 видно, что термоосаждение полимера, который становится более гидрофобным выше НКТР ведет к быстрой коагуляции водной дисперсии. Частицы сильно агрегированы, размер таких агрегатов 5 – 10 мкм. Получение стабильных систем возможно при охлаждении ниже НКТР с последующей кратковременной интенсивной обработкой для дезагрегирования коагулюма. Полимерный слой значительно толще по сравнению с традиционными системами (рис. 14). После понижения температуры ниже НКТР полиметилвинилового эфира сополимеры вновь становятся гидрофильными и наблюдается частичная десорбция полимера; скоагулировавшая система может быть редиспергирована.

Для исследования температурно-контролируемого взаимодействия сополимеров метилвинилового эфира с поверхностью пигментов различной природы была изучена серия графт-сополимеров метилвинилового эфира (основная цепь – полиметилвиниловый эфир, боковые цепи – полиэтиленоксид). Эти сополимеры гидрофильны ниже НКТР PMVE, при повышенной температуре проявляют дифильные свойства, что дает возможность использовать их для температурно-контролируемого осаждения как на полярных, так и на неполярных частицах в водных средах.



а б

Рис. 15. Фотографии частиц водной дисперсии CuPc, модифицированных сополимером PMVE55 – PIBVE10 при ультразвуковом воздействии по методу НКТР-термоосаждения полимера (а – общий вид дисперсной системы, б – отдельная частица со слоями полимера).

Для этой цели они были использованы в качестве стабилизаторов водных дисперсных систем TiO_2 и CuPc при различных температурах. Дисперсные системы были обработаны в поле ультразвука. Результаты исследования седиментационной стабильности дисперсий TiO_2 и CuPc представлены в табл. 6. Результаты можно объяснить гидрофобным взаимодействием обращенных в водную среду цепей PMVE, которые выступают в роли «мостиков» между частицами TiO_2, на которых адсорбированы полиэтиленоксидные цепи.

Таблица 6. Седиментационная стабильность водных дисперсных систем TiO_2 и CuPc с графт-сополимерами полиметилвинилового эфира и полиэтиленоксида.

Полимер	Боковые цепи ПЭО: кол-во/Mn	Время полуоседания дисперсии, сут.			
		20 ^{0}C		50 ^{0}C	
		TiO_2	CuPc	TiO_2	CuPc
1	9/2000	5			7
2	2/5000	30			18
3	3/5000	30	10-15 мин.	30-40 мин.	20
4	7/5000	25			23
5	13/5000	25			20

Однако последующее охлаждение в сочетании с УЗ-обработкой позволяет редиспергировать систему. При этом стабильность вновь редиспергированных систем сравнима со стабильностью дисперсий, не подвергавшихся нагреву.

Для водных суспензий CuPc наблюдается обратная картина – при температуре ниже НКТР не происходит сорбции сополимеров на поверхности, выше НКТР все полимеры становятся дифильными и стабилизируют водные дисперсии CuPc, при этом на поверхности частиц сорбируются фрагменты полиметилвинилового эфира.

Таким образом, использование терморегулирования ГЛБ и стабилизирующей способности дает возможность использовать такие «smart»-полимеры для модификации поверхности широкого ряда пигментов с гидрофильной и гидрофобной поверхностью.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979. – С. 45.
2. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – К.: Наукова думка, 1977. – С.304.
3. Толстая С.Н., Шабанова С.С. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. – М.: Химия, 1976. – С. 151.
4. Толстая С.Н. Классификация поверхностно-активных модификаторов по эффективности их действия в наполненных полимерах. –- Киев.: Наук. думка, 1979. – С. 119.
5. Ребиндер П.А., Маргаритов В.Б. //Журн. резиновой промышленности. – 1935. – Т. 12, № 11. – С. 991-1005.
6. Толстая С.Н. Физико-химические основы адсорбционной активации минеральных наполнителей и пигментов в полимерных системах. //Дисс... д-ра хим. наук, М., 1970. – С. 170.
7. Каргин В.А., Константинопольская М.Б., Берестнева З.Я. //Высокомолекул.соед. – 1959. – Т. 1, № 7. – С. 1074-1076.
8. Танабе К. Твердые кислоты и основания. – М.: Мир, 1973. – 183 с.
9. Таубман А.Б., Толстая С.Н., Михайлова С.С., Бородина В.Н. Адсорбционное модифицирование наполнителей и пигментов и структурообразование в растворах полимеров. //Изв. АН СССР. – 1962. – Т. 142. – С. 407-410.
10. Эрман В.Ю., Толстая С.Н., Таубман А.Б. //Коллоид. журн. – 1969. – Т. 31, № 4. – С. 617-622.
11. Толстая С.Н. Закономерности модифицирования наполнителей полимерами.- В кн.: Поверхностные явления в полимерах. – Киев: Наук. думка, 1976. – С. 3-13.
12. R.R. Netz, D. Andelman. //Physics reports. – 2003. – V. 380. – P. 1-95
13. P. Somasundaran, S. Krishnakumar. //Colloids and surfaces, A: Physicochemical and engineering aspects. – 1997. – V. 123. – P. 491-513.
14. Theo G.M. Van de Ven. //Advances in colloid and interface science. – 1994. – V.48. – P. 121-140.
15. P. Somasundaran, Xiang Yu. //Advances in colloid and interface science. 1994. – V.53. – P. 39-49.
16. B. van Lent, J. Scheutjens, T. Cosgrove. //Macromolecules. – 1987. V. 20. – P. 366.
17. G. Stratouras, M. Kosmas. //Macromolecules. – 1992. –V.25. – P. 3307.
18. C.M. Marques, J.F. Joanny. //Macromolecules. – 1990. V. 23. – P. 268.
19. B. van Lent, J. Scheutjens. //J. Phys. chem. – 1990. – V. 94. – P. 5033.
20. J.P. Donley, G.H. Fredrickson //Macromolecules. – 1994. – V. 27 – P. 458.
21. Н.А. Булычев, В.Н. Фомин, И.А. Арутюнов, В.П. Зубов, О.В. Абрамов, Э.В. Кистерев. //Материаловедение. –2005.– № 4. – С. 16.

22. В.Н. Фомин, Е.Б. Малюкова, Н.А Булычев, В.П. Зубов. //Инженерно-физический журнал. – 2006. –№ 1. – С. 76.
23. I. F. Kuzkina, N. A. Bulychev, I. A. Arutunov, N. V. Serebryakova, O. V. Abramov, V. P. Zubov. //8th Conference of the European Society of Sonochemistry, Villasimius, Italy, 14 – 19 September. – 2002. –. P.111.
24. I. F. Kuzkina, N. A. Bulychev, I. A. Arutunov, N. V. Serebryakova, O. V. Abramov, V. P. Zubov. //16th International Symposium on Nonlinear Acoustics, Moscow, Russia, August 19 – 23. – 2002. – P. 56-58.
25. И.Ф. Кузькина, Н.А. Булычев, И.А. Арутюнов, В.П. Зубов. //VIII Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии», Уфа, 7 – 11 октября. – 2002. – С.79.
26. Н.А. Булычев, И.Ф. Кузькина, И.А. Арутюнов, В.П. Зубов, Конференция НТТМ «Химия и экология – партнеры или…», Москва, ВВЦ, 5 – 6 июляю – 2002. – С.2-3.
27. В.П. Зубов, Н.В. Серебрякова, И.А. Арутюнов, Н.А. Булычев. //II международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике, Минск, Беларусь, 20 – 24 октября. – 2003. – С. 128-130.
28. Н.А. Булычев, В.П. Зубов, Н.В. Серебрякова, И.А. Арутюнов. //Третья Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры – 2004», Москва, МГУ, 27 января – 1 февраля. –2004 г. – Т. 1. –С. 223
29. В.П. Зубов, Н.В. Серебрякова, И.А. Арутюнов, Н.А. Булычев, И.Ф. Кузькина, Ю.А. Хрусталев. //Коллоидный журнал. – 2004. – Т.67, № 3. – С. 342.
30. Н.А. Булычев, В.П. Зубов, И.А. Арутюнов. //Ученые Записки МИТХТ. – 2004. – № 10. С. 24.
31. И.А. Арутюнов, Н.А. Булычев, В.П. Зубов. //Производство и использование эластомеров. – 2004. – № 2. С. 15.
32. Н.А. Булычев, И.А. Арутюнов, В.П. Зубов. //Международная научно-техническая конференция «Наука и образование – 2004», Мурманск, МГТУ, 7 – 15 апреля. – 2004. – С. 55-57.
33. Н.А. Булычев, В.П. Зубов, Н.В. Серебрякова, И.А. Арутюнов. //X международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии – 2004», Волгоград, 7 – 10 сентября. – 2004. – С.127-129.
34. Н.А. Булычев, В.П. Зубов, Н.В. Серебрякова, И.А. Арутюнов. //II Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН - 2004», Воронеж, 11 – 15 октября. – 2004. – С. 81-83.
35. В.П. Зубов, Е.Б. Малюкова, В.Н. Фомин, В.И. Кашников, Н.А. Булычев, А.Н. Генералова. //Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. –№ 10. – С. 29.
36. И.А. Арутюнов, Н. А. Булычев, В.П. Зубов, Е.Б. Малюкова, В.Н. Фомин, А.Н. Генералова. //Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – № 11. – С. 29.
37. P.J. Debye. //J. Chem. phys. – 1933. – V.1. – P. 13.
38. R.W. O'Brien. //J. Fluid. mech. – 1988. – V. 190. – P. 71.
39. R.W. O'Brien, B.R. Midmore, A. Lamb, R.J. Hunter. //Faraday discuss. chem. soc. – 1990. – V. 90. – P. 301.
40. M. Loewenberg, R.W. O'Brien. //J. Colloid interface sci.. – 1992. – V. 150. – P. 158.
41. P.F. Rider, R.W. O'Brien. //J. fluid. mech. – 1993 – V. 257. – P. 607.
42. H. Maier, J.A. Baker, J.C. Berg. //J. Colloid interface. Sci. – 1987. – V. 119. – P. 512-517.
43. N.P. Miller, J.C. Berg. //Colloids and surfaces. – 1991. V. 59. – P. 119-128.
44. M.L. Carasso, W.N. Rowlands, R.W. O'Brien. //J. Colloid Interface Sci. – 1997. – V. 193. – P. 200-214.
45. R.W. O'Brien. //Part. syst. charact. – 2002. – V. 19. – P. 1-9.
46. Н.А. Булычев, В.Н. Фомин, И.А. Арутюнов, C.D. Eisenbach, В.П. Зубов, В.Ф. Ганиев. //ДАН. – 2006. –№4. – С. 35.
47. B. Verdonck, E. J. Goethals, F.E. Duprez. //Makromol. chem. phys. – 2003. –V. 204. – P. 2090.
48. N. A. Bulychev, I. A. Arutunov, V. P. Zubov, B. Verdonck, E. J. Goethals, F. E. Du Prez. //Macromolecular chemistry and physics. – 2004. – V 205. – P. 2457.
49. N. Bulychev, K. Dirnberger, V. Zubov, C.D. Eisenbach, Wissenschaftlicher Seminar der Stipendiaten des «Michail Lomonosov" Programms», Bonn, Germany, 10-12 February. – 2005. – S.112-113/
50. T Nishi, K. Kwei. //Polymer. – 1975. – V. 16. – P. 285.
51. S. Shäfer, R. Moerkerke, H. Bergmans, R. Koningsveld, K. Dušel, K. Šolf. //Makromolecules. – 1997. –B. 30. – S. 410.
52. T. Schauer, C.D. Eisenbach. //European coatings journal. – 2003. – V. 3. – P. 114.
53. N. Bulychev, K. Dirnberger, V. Zubov, C.D. Eisenbach. //19 Stuttgarter kunststoff-kolloquium, Stuttgart, Germany, 9-10 March. – 2005. – S.64-66/
54. Н.А. Булычев. //Дисс... к-та хим. наук, М., 2006. – 170 с.