

УДК 678.55:678.01:53

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И ПАРАХОР ЖИДКИХ
ПОЛИЭФИРДИОЛОВ**

Г. П. Сафонов, С. Г. Энтелис

В связи с дальнейшим развитием адсорбционной теории адгезии в литературе в последнее время появилось большое число работ, посвященных теоретическим [1—3] и экспериментальным [4] методам исследования поверхностных свойств полимерных материалов, используемых в качестве адгезива или субстрата при формировании адгезионного соединения. Иногда поверхностные свойства материалов удается скоррелировать с механическими разрывными напряжениями адгезионного соединения. Наиболее часто считают целесообразным коррелировать разрывные напряжения с поверхностными свойствами твердого адгезива [5, 6]. Поэтому методам изучения поверхностного натяжения, а также нахождению значений поверхностного натяжения полимерных материалов уделяется большое внимание.

Эта работа посвящена одному из способов нахождения поверхностного натяжения полимеров.

Объекты и методика эксперимента

Исследовали жидкие при 40—90° образцы, синтезированные с использованием ионных катализаторов:

- а) гомополимеры тетрагидрофурана (ТГФ) с мол. весом * 1100, 1300, 2000;
- б) гомополимеры оксида пропилена (ОП) (полиоксипропилендиолы) с мол. весом 500, 1000, 2000, 3000;
- в) сополимеры ТГФ и ОП, содержащие ТГФ в количестве 0,65, 0,8, 0,9 мольных долей с мол. весом 1700, 1000 и 1500, 2000;
- г) сложный полиэфир диэтиленгликоля и адициновой кислоты (ДЭАД) с мол. весом 1800.

Поверхностное натяжение полимеров измеряли методом максимального давления в пузырьке в интервале температур 40—90°. Плотность полимеров определяли пикнометрически.

Экспериментальные результаты

Была изучена зависимость поверхностного натяжения полимеров от состава и температуры, а также зависимость поверхностного натяжения от состава и строения сополимеров.

Как видно из табл. 1, поверхностное натяжение простых и сложных полимеров меняется в зависимости от состава и строения в пределах 33—35 дин/см для ОП, 35—38 для сополимеров ТГФ — ОП, 38—39 для гомополимеров ТГФ и равно 47,67 для сложного полиэфира. Поверхностное натяжение полимеров зависит от молекулярного веса и уменьшается при его увеличении.

* Молекулярный вес определяли по количеству концевых гидроксильных групп.

Зависимость поверхностного натяжения от температуры. Поверхностное натяжение является мерой свободной энергии вещества в поверхностном слое и при постоянном теплосодержании системы линейно меняется с температурой. Изменение поверхностного натяжения изученных полимеров описывается формулой:

$$\gamma = a^{40^\circ} - b\Delta t, \quad (1)$$

где a и b — эмпирические параметры; t — температура, $^\circ\text{C}$; $\Delta t = 40^\circ - t$. Значения параметров a и b представлены в табл. 1.

Для количественного анализа температурной зависимости и вычисления термодинамических функций полимера в поверхностном слое представим эту зависимость в виде:

$$\varphi = h - T\sigma, \quad (2)$$

где $\varphi = \omega\gamma$ — поверхностная свободная энергия, выраженная в эрд/звено ; ω — площадь в см^2 , занимаемая мономерным звеном на поверхности; h и σ — теплосодержание и энтропия поверхностного слоя, отнесенные к молекуле вещества соответственно.

Таблица 1

Исходные данные, параметры поверхностного натяжения, теплосодержание, энтропия для сополимеров ТГФ и ОП, политетрагидрофурана, полиоксипропилендиолов

x_{TGF}	$\rho, \text{г/см}^3$	Мол. вес	$a^{40^\circ},$ дин/см	$b,$ $\text{дин/см}\cdot\text{град}$	$\omega^{40^\circ},$ см^2	$\varphi^{40^\circ} \cdot 10^{14},$ эрд	$S_s,$ энтр. эд	$H_s, \text{кал}$
Сополимер ТГФ и ОП								
0,9	1,0043	2200	38,43	0,080	23,91	9,20	2,3	2042
0,80	1,0061	1000	37,78	0,087	23,63	8,93	2,5	2072
0,80	1,0068	1500	37,78	0,087	23,64	8,93	2,4	2049
0,65	1,0879	1700	35,35	0,080	21,92	7,75	2,05	1744
Политетрагидрофуран								
1,0127	1000	39,29	0,082	24,06	9,45	2,3	2078	
1,0087	1300	39,63	0,078	24,12	9,55	2,3	2092	
0,9996	2000	38,40	0,055	24,26	9,32	1,58	1790	
Полиоксипропилендиол								
0,9638	500	35,10	0,08	21,53	7,56	2,75	1949	
1,0233	1000	34,00	0,076	20,68	7,06	1,58	1506	
1,0228	2000	32,90	0,078	20,70	6,81	2,05	1609	
1,0172	3000	33,05	0,075	20,77	6,86	1,88	1572	
ДЭАЭ								
1,1983 1800 47,67 0,092 44,75 21,33 5,02 4643								

Мольное теплосодержание поверхности H_s и мольная энтропия поверхности S_s могут быть вычислены по уравнениям:

$$H_s = N_0 h = N_0 [\varphi - T(\partial\varphi / \partial T)_p] \text{ кал/моль}, \quad (3)$$

$$S_s = N_0 \sigma = -N_0 (\partial\varphi / \partial T) \text{ кал/моль}\cdot\text{град}. \quad (4)$$

Для вычисления H_s и S_s по уравнениям (3) и (4) необходимо знать значения ω .

Если принять, что молекулы на поверхности расположены упорядоченно, образуя кубическую гранецентрированную решетку, то, согласно Мельвин — Хьюзу [7]

$$\omega = (M / \rho N_0)^{2/3} \text{ см}^2, \quad (5)$$

где M — молекулярный вес одного звена полимера; ρ — плотность полимера; N_0 — число Авогадро.

В табл. 1 приведены значения термодинамических функций Φ^{40} , H_s и S_s для всех изученных полимеров, каждая из которых характеризует изменение свободной энергии, теплосодержания и энтропии системы при переходе вещества из объема на поверхность. Как видно из табл. 1, рост свободной энергии ($\Phi > 0$) при переходе вещества из объема в поверхностный слой обусловлен, главным образом, увеличением теплосодержания ($H_s > 0$), что связано с уменьшением координационного числа молекул и понижением суммы энергий взаимодействия ближайших соседних молекул. Небольшое увеличение энтропии системы на 2—3 энтропийных единицы происходит, по-видимому, за счет увеличения свободного объема молекул при их переходе на поверхность, а также в результате большей дефектности в упаковке молекул на поверхности по сравнению с объемом, что увеличивает число способов их размещения на поверхности [8].

В табл. 1 приведены средние значения $S_s > 0$, которые мало изменяются для всех изученных простых полиэфиров.

Значения H_s для простых полиэфиров изменяются от 1500 до 2000 кал/моль в зависимости от состава и строения. Уменьшение мольно-

Таблица 2

Парахор, рефракция сополимеров ТГФ и ОП, полиоксипропилендиолов и гомополимеров ТГФ

$x_{\text{ТГФ}}$	ρ^{40° , $\text{г}/\text{см}^3$	γ^{40° , дин/см	$P_{\text{эксп}}$	$\Pi_{\text{эксп}}$	$\Pi_{\text{теор}}$	$\Pi_{\text{эксп}} - \Pi_{\text{теор}}$	Мол. вес.
С о п о л и м е р Т Г Ф и О П							
0,9	1,0043	38,43	2,49	176,0	176	0	2300
0,80	1,0061	37,38	2,46	171,1	172,8	-1,7	1000
0,80	1,0068	37,38	2,46	171,5	173,2	-1,7	1500
0,65	1,0879	35,35	2,25	151,2	166	-14,8	1700
П о л и т е р а г и д р о ф у р а н							
—	1,0127	39,29	2,47	178,1	—	-1,9	1100
—	1,0087	39,63	2,49	178,8	180	-1,2	1300
—	0,9996	38,40	2,49	178,8	—	-1,2	2000
П о л и о к с и п р о п и л е н д и о л							
—	0,9638	35,10	2,525	146,4	—	+6,4	5000
—	1,0233	34,00	2,360	136,9	140	-0,1	1000
—	1,0228	32,90	2,342	135,7	—	-4,3	2000
—	1,0172	33,05	2,360	136,9	—	-3,1	3000
Д Э А Э							
—	1,1983	47,67	2,19	473	476	-3	1800

го поверхностного теплосодержания при увеличении молекулярного веса полиэфиров свидетельствует об участии гидроксильных групп в формировании поверхности.

Парахор полиэфирдиолов. На основании полученных значений поверхностного напряжения и плотности полиэфиров был вычислен парахор этих соединений по формуле:

$$\Pi = \gamma^{1/2} M / \rho = PM, \quad (6)$$

где M — молекулярный вес мономерного звена *; P — парахор на единицу веса (удельный парахор).

В табл. 2 приведены экспериментальные величины удельного $P_{\text{эксп}}$ и мольного парахора $\Pi_{\text{эксп}}$ для всех изученных полиэфиров. Эксперимен-

* Для сополимеров средний молекулярный вес звена вычисляется по формуле: $M = M_{\text{тгф}}x_{\text{тгф}} + M_{\text{опхоп}}$, где $M_{\text{тгф}}$, $M_{\text{оп}}$ — молекулярный вес мономерного звена гомополимеров ТГФ и ОП, соответственно; $x_{\text{тгф}}$ и $x_{\text{оп}}$ — мольные доли последних в сополимере.

тальные данные сопоставлены со значениями паразора, рассчитанного из табличных инкрементов связей, атомов и групп, составляющих данное мономерное звено. Значения теоретически вычисленного паразора ($\Pi_{\text{теор}}$) довольно близки к экспериментальным, и разность ($\Pi_{\text{эксп}} - \Pi_{\text{теор}}$) не превышает 3 (по абсолютной величине) почти для всех полиэфиров.

Обсуждение результатов

Очень важным является вопрос о том, в какой мере приведенные выше методы предвычисления паразора простых и сложных полиэфирдиолов по табличным значениям инкрементов атомов и связей, полученным для простых молекул, являются общими и можно ли их широко распространять на высокомолекулярные соединения других классов.

В качестве примера ниже приведено сопоставление величин паразоров для полиэтилена и полипропилена, рассчитанных по табличным инкрементам, с экспериментальными значениями, полученными на основе приведенных в литературе данных [9] о поверхностном натяжении расплавов полиэтилена и полипропилена в широком интервале температур (табл. 3). Как видно из табл. 3, паразор, полученный для всех измеренных температур, с хорошей точностью сохраняет постоянство и достаточно близок к теоретической величине.

Таблица 3

Паразор, рассчитанный на мономер для полиэтилена (ПЭ) ($\bar{M}_n = 10\,000$)
и полипропилена (ПП) ($\bar{M}_n = 3000$)

Полимер	t°	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	$\gamma, \text{дин}/\text{см}$	$\Pi_{\text{эксп}}$	$\Pi_{\text{теор}}$	Полимер	t°	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	$\gamma, \text{дин}/\text{см}$	$\Pi_{\text{эксп}}$	$\Pi_{\text{теор}}$
ПЭ	20	0,917	31,0	72,0	80	ПП	20	0,802	28,3	120,7	119,7
	125	0,797	28,5	81,2			165	0,775	22,5	118,0	
	138	0,793	27,4	80,6			188	0,761	21,5	120,1	
	152	0,788	26,4	80,3			199	0,755	21,1	120,5	
	166	0,781	25,3	80,3			222	0,741	20,2	120,1	
	193	0,762	23,3	80,9							

Интересно, что при экстраполяции данных Шонхорна к температуре 20° , при которой полимеры являются твердыми, получаются значения $\gamma^{20^\circ} = 28,5 \text{ дин}/\text{см}$ для атактического аморфного полипропилена и $\gamma^{20^\circ} = 36,3 \text{ дин}/\text{см}$ для полиэтилена. Первая величина хорошо согласуется с полученным плавающим путем [7] значением критического поверхностного натяжения твердого атактического полипропилена $\gamma_c = 29 \text{ дин}/\text{см}$. Таким образом, для этого полимера, зная его плотность и $\Pi_{\text{теор}}$, можно было рассчитать γ_c и далее поверхностную энергию твердого полимера.

Сложнее обстоит дело с полиэтиленом. Экстраполированное значение $\gamma^{20^\circ} = 36,3 \text{ дин}/\text{см}$ существенно отличается от величины $\gamma_c = 31 \text{ дин}/\text{см}$ [4]. Такая экстраполяция не отражает реального значения поверхностного натяжения, так как согласно [11] при кристаллизации происходит скачкообразное изменение поверхностной энергии. При этом на границе кристалл — расплав величина пограничного поверхностного натяжения различных полимеров изменяется от $50 \text{ эрг}/\text{см}^2$ до $100 \text{ эрг}/\text{см}^2$, что является доказательством указанного скачка. Паразор для кристаллического полимера, как видно на примере полиэтилена, при 20° (табл. 3) меньше, чем вычисленный по табличным данным.

Удовлетворительное соответствие между паразором, вычисленным как сумма инкрементов, составляющих мономерное звено, и экспериментально найденным для исследованных полимеров и сополимеров указывает на

возможность вычисления поверхностного натяжения жидких и некоторых твердых полимеров по формуле (6):

$$\gamma = (\Pi_{\text{теор}} / M)^4.$$

В этом случае экспериментально определяется только плотность полимера ρ .

Выводы

1. Определено поверхностное натяжение простых полиэфирдиолов, сополимеров тетрагидрофурана — окись пропилена (ТГФ) — (ОП), гомополимеров ТГФ и ОП, а также сложного полиэфира диэтиленгликоля и ацетиновой кислоты.

2. Вычислена энтропия перехода молекул полимера из объема на поверхность. Определена удельная поверхностная энергия полимеров, и на основании зависимости ее от молекулярного веса сделан вывод об участии концевых групп OH в образовании поверхности.

3. Вычислен паракор из значений поверхностного натяжения полимеров, который хорошо совпадает с теоретически найденным. Такое совпадение позволяет использовать теоретическое значение паракора и плотность для определения поверхностного натяжения жидких и некоторых твердых полимеров.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
1 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Driedger, A. W. Neumann, P. J. Sell, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, **201**, 52, 1965.
2. A. W. Neumann, Kolloid-Z. und Z. für Polymer, **202**, 56, 1965.
3. O. Driedger, A. W. Neumann, P. J. Sell, Kolloid-Z. und Z. für Polymer, **204**, 101, 1965.
4. E. G. Schafrazi, W. A. Zigmund, J. Phys. Chem., **64**, 519, 1960.
5. M. Levine, G. Jekka, P. Weiss, J. Polymer Sci., **B2**, 915, 1964.
6. N. A. De Bruyne, Aero Research Techn. Nat. Bull., 168 (Gordon Conf. Paper 1956).
7. Э. А. Мельвин-Хьюз, Физическая химия, т. 2, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 811.
8. A. F. Gallagher, H. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc., **59**, 2514, 1937.
9. H. Schonhorn, L. H. Schorg, J. Polymer Sci., **A3**, 569, 1965.
10. U. Schonhorn, L. H. Schorg, J. Polymer Sci., **B3**, 235, 1965.
11. H. Schonhorn, J. Phys. Chem., **69**, 1084, 1965.

SURFACE PROPERTIES AND PARACHOR OF LIQUID POLYETHERDIOLES

G. P. Safonov, S. G. Entelis

Summary

Surface tension of polyetherdioxides such as copolymers of tetrahydrofuran (THF) with propyleneoxide (PO), homopolymers of THF with PO and polyester DEAD has been measured. The enthalpy of the polymer molecule transfer from volume on the surface has been calculated. From the dependence of specific surface energy of the polymers on the molecular weight it has been inferred participation of the end groups in surface formation. The value of parachor calculated from surface tension well corresponds to the theoretical one that enables to use theoretical value of parachor and density for determination of surface tension of liquid and some solid polymers.