

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ  
ЭНЕРГИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ  
ИЗ ЖИДКИХ СМОЛ**

***V. I. Мышко, Ю. С. Липатов, Р. А. Веселовский***

Величина свободной энергии поверхности твердого тела играет весьма важную роль в процессах, протекающих на поверхностях раздела. Поэтому ее измерение может внести существенный вклад в понимание процессов, имеющих место при трении (износе), смачивании, адгезии, переработке полимерных материалов и в ряде других случаев. Отсюда ясна теоретическая и практическая целесообразность поиска методов измерения этой величины.

К сожалению, существующие методы оценки свободной энергии твердой поверхности [1] обладают рядом недостатков [2], в результате чего получаемые значения нельзя рассматривать как достоверные. Определение свободной поверхностной энергии жидкостей, как известно, представляет простую задачу, и поэтому в большинстве работ по адгезии полимеров к твердым поверхностям термодинамическую оценку работы адгезии проводят по данным о поверхностной энергии неотверженной смолы или связующего, в связи с тем, что обратимая работа адгезии твердого полимера должна быть близкой к вычисленной для жидкого состояния. Такое заключение делается в предположении, что силы, действующие на границе раздела, распространяются на глубину, не превышающую размеров нескольких молекул, вследствие чего взаимодействие на границе раздела не должно зависеть от изменения состояния вещества. Однако легко доказать, что в применении к полимерам такая точка зрения неверна, и переход от жидкого состояния к твердому сопровождается изменением свободной поверхностной энергии.

С этой точки зрения существенный интерес представляет исследование изменения свободной энергии в процессе образования твердого полимера из жидкой смолы, поскольку оно указывает направление и характер изменения этой величины.

Задачей настоящей работы являлось исследование изменения поверхностной энергии в ходе образования трехмерной полимерной сетки при полимеризации ряда систем, нашедших широкое применение в виде kleеи и покрытий: эпоксидная низкомолекулярная алифатическая смола ДЭГ-1, отверждаемая полиэтиленполиаминалами (ДЭГ—ПП) и олигоамидаомином Л-19 (ДЭГ—Л), эпоксидная смола ЭД-5, отверждаемая полиэтиленполиаминалами (ЭД—ПП), полизифир-полиоксипропилентриол молекулярного веса 750, отверждаемый 2,4-толуилендиизоцианатом (ПОПТ—ТДИ). Для сравнения исследовалось также изменение свободной энергии при образовании непримесной сетки, т. е. при гелеобразовании концентрированных растворов желатины. Мы полагаем, что для такого исследования большие возможности открываются при применении метода лежащей капли [6] или его модификации — метода сидящей капли [7].

В настоящей работе этот метод применен следующим образом. После смешения компонентов реакционной смеси выдувается воздухом (или инертным газом) пузырь и через определенные промежутки времени по размерам этого пузыря определяется поверхностная энергия. Необходимо иметь в виду, что изменение размеров пузыря происходит в среде с постоянно нарастающей вязкостью и, следовательно, нарастающим отставанием фиксируемого значения свободной энергии ( $\sigma_s$ ) от равновесного, т. е. поверхностного натяжения ( $\gamma_s$ ). Связь между этими величинами определяется известным соотношением [1]:

$$\sigma_s = \gamma_s + s \frac{\partial \gamma_s}{\partial s}$$

Таким образом, измеряются кинетические значения поверхностного натяжения реакционной смеси на различных стадиях превращения жидкости в полимерное тело. Однако это имеет место до тех пор, пока имеется фактор, обеспечивающий не прерывное изменение системы, т. е. пока в системе протекает реакция и процесс геллаксации в образующемся полимере. Но по окончании реакции можно ожидать, что

система через некоторое время придет в состояние, соответствующее равновесию. Следует иметь в виду, что истинное термодинамическое равновесие в полимерных телах трудно достижимо, и можно говорить лишь о равновесии полимера по отношению к другим процессам, идущим с большими скоростями. Предположение о несовпадении времени окончания реакции и времени перехода системы в равновесное состояние, очевидно, вытекает из приведенной выше формулы. Отметим, что кинетические значения свободной энергии, как это указывается в работе [8], могут дать полезную информацию, например, для обсуждения вопросов, связанных со смачиванием и адгезией, поскольку для практических систем характерно образование адгезионного шва в неравновесных условиях.

Для измерений свободной энергии использовалась установка, аналогичная описанной в работе [9] с небольшими усовершенствованиями, касающимися в основном, системы терmostатирования. Плотность системы в процессе полимеризации определялась дилатометрически.

На рис. 1 представлены изотермы поверхностной энергии для системы ДЭГ — ПП при различных температурах. Из рисунка видно, что изотермы при 30, 40 и 60° имеют плато, соответствующие выходу системы в равновесное состояние. При 20° эта система, а также система ДЭГ — Л при 50° (рис. 2) за 24 часа не достигает равновесного состояния. Сравнение изотерм свободной энергии для последних двух случаев с кинетическими кривыми, представленными на рис. 3, показывает, что за это время реакция в системе также не заканчивается. На рис. 1 хорошо видно, что равновесные значения свободной энергии при повышении температуры уменьшаются, как это и следует из обычных термодинамических соотношений.

На рис. 2 представлены изотермы поверхностной энергии для других исследованных систем. Они также подтверждают высказанные выше предположения. Из рисунка видно, что системы ПОПТ — ТДИ и ДЭГ — Л обнаруживают отличия от системы ДЭГ — ПП и ЭД — ПП на начальном участке изотермы. Поскольку эти отличия выходят за рамки данной статьи и требуют для своего объяснения дополнительных исследований, то мы оставляем их здесь без обсуждения.

Аналогичные приведенные выше для полимеризующихся систем изотермы были получены и для концентрированных растворов желатины, переходящих в гель (рис. 4).

Рассмотрим теперь некоторые общие закономерности для всех исследованных систем.

При низких температурах на начальных участках изотерм заметно некоторое падение свободной энергии, что, по-видимому, связано с протеканием процессов ориентации молекул в поверхностном слое, обнаруженном в ряде работ [3, 5]. Отметим, что при 20° свободная энергия системы ДЭГ — ПП практически не изменяется в течение почти 3 час., что хорошо согласуется с данными, полученными в работе [4]. Наиболее резкое увеличение свободной энергии происходит в момент перехода системы из жидкого состояния в твердое, так как при этом наблюдается и резкое увеличение вязкости системы, то наши данные хорошо согласуются с эмпирическими зависимостями свободной энергии от вязкости и плотности, установленных в [10, 13]. В этих работах было установлено, что увеличение вязкости и плотности жидкости приводит к увеличению поверхностного натяжения.

Сравним теперь изотермы свободной энергии и кинетические кривые, приведенные на рис. 3, которые были получены методом ИК-спектроскопии на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14А по известным методикам [11, 12]. Легко видеть, что конец реакции и выход изотермы свободной энергии на насыщение практически совпадают. Очевидно, в наших опытах реализуются условия, при которых процесс установления равновесной плотности на поверхности раздела, кинетика которого определяется подвижностью молекул (сегментов), успевает за процессом изменения поверхности, т. е. в этом случае величина  $\frac{dy_s}{ds}$  не отличается от нуля. Этот экспериментальный факт может быть объяснен из рассмотрения соотношения между скоростью реакции и скоростью релаксационных процессов.

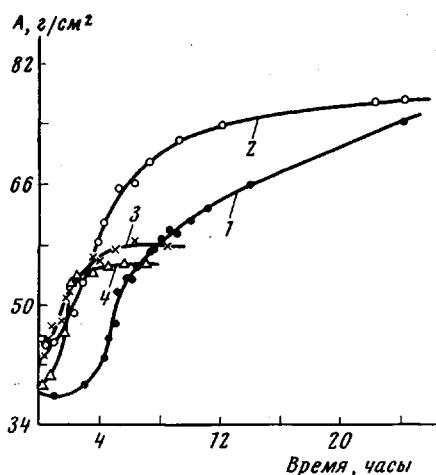


Рис. 1

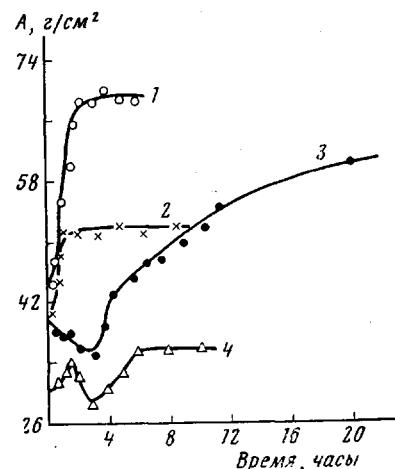


Рис. 2

Рис. 1. Изменение свободной энергии поверхности ( $A$ ) системы ДЭГ — ПП в процессе реакции при различных температурах: 1 — 20; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 60°

Рис. 2. Изменение свободной энергии поверхности ( $A$ ) в процессе реакции систем: 1 — ЭД — ПП (40°); 2 — ЭД — ПП (60°); 3 — ДЭГ — Л (50°); 4 — ПОПТ — ТДИ (90°)

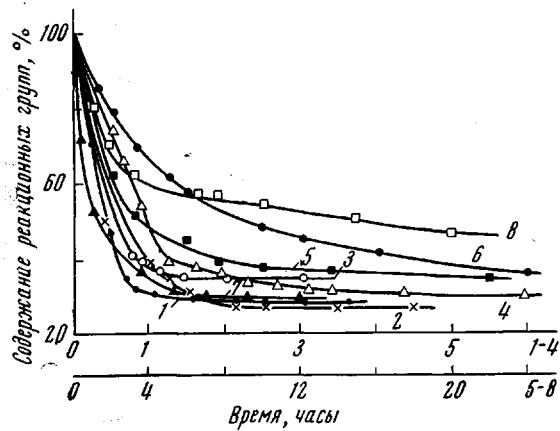


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика реакций полимеризации системы:  
1 — ЭД — ПП (60°); 2 — ЭД — ПП (40°); 3 — ДЭГ — ПП (60°); 4 — ДЭГ — ПП (40°); 5 — ДЭГ — ПП (30°); 6 — ДЭГ — ПП (20°); 7 — ПОПТ — ТДИ (90°); 8 — ДЭГ — Л (50°)

Рис. 4. Изменение свободной энергии поверхности ( $A$ ) растворов желатины разных концентраций в процессе гелеобразования: 1 — ~3%; 2 — ~5%-ный раствор

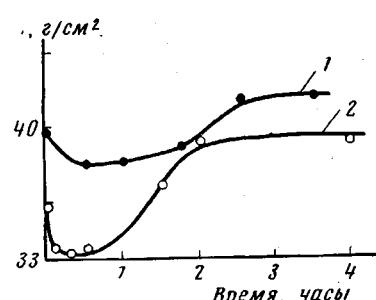


Рис. 4

Скорость реакции на конечной стадии весьма мала, в то время как скорость релаксационных процессов на этой стадии практически не зависит от скорости реакции, так как основные изменения, определяющие подвижность молекул (степень спшивки, образование новых групп) почти полностью закончились. Таким образом, имеется реальная возможность для совпадения окончания процессов установления равновесия в поверхностном слое и конца реакции, хотя в общем случае такое совпадение не является обязательным.

Полученные экспериментальные данные показали, что процесс отверждения и переход в твердое состояние сопровождается значительным возрастанием поверхностной энергии, что и следовало ожидать при таком переходе. Это еще раз свидетельствует о неправомочности переноса данных по

адгезии жидкых смол на адгезию твердых полимеров. С другой стороны, полученные значения поверхностной энергии для твердых полимеров (даже если мы еще не имели дела с полностью отвержденным продуктом) значительно превосходят значения критического поверхностного напряжения многих полимеров, которые некоторыми авторами рассматриваются как свободная поверхностная энергия полимеров [14]. Описание изменения свободной поверхностной энергии при полимеризации необходимо иметь в виду при термодинамическом подходе к описанию адгезии полимеров к твердым телам.

В заключение считаем необходимым отметить, что в результате возникновения внутренних напряжений в полимере возможно искажение формы пузыря или капли. Однако проведенные нами измерения свободной поверхностной энергии полимеров, находящихся в условиях эксперимента как в стеклообразном состоянии, так и в высокоэластическом, показывают, что при строгом выполнении обычных для применяемой методики требований, искажений формы пузыря или капли не наблюдается. Направление же изменения величины свободной поверхностной энергии, как это видно из приведенных экспериментальных данных, такое, какое следует ожидать из обычных теоретических представлений.

### Выводы

1. Метод лежащей капли применен для исследования изменения свободной поверхностной энергии в процессе отверждения жидких смол.
2. Установлено, что переход жидких смол в полимер сопровождается увеличением свободной поверхностной энергии.
3. Полученные данные делают возможным применение метода лежащей капли для определения поверхностной энергии твердых полимеров.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
8 XII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Е. Гегузин, Н. И. Овчаренко, Успехи физ. н., 70, 283, 1962.
2. Л. Л. Кунин, Поверхностные явления в металлах, Металлургиздат, 1959.
3. Р. А. Кульман, Докл. АН СССР, 167, 1325, 1964.
4. G. Erenstein, Internationale Tagung über glasfaserverstärkte Kunststoffe und Giebharze, Berlin, 1967, D4/1.
5. А. Е. Файнерман, Ю. С. Липатов, В. М. Кулик, Колloidн. ж., 31, 140, 1969.
6. А. Ю. Кошевник, М. М. Кусаков, Н. М. Лубман, Ж. физ. химии, 27, 1887, 1953.
7. Ю. Н. Иващенко, Б. Б. Богатыреко, Сб. Поверхностные явления в расплавах и процессах металлургии, Изд-во АН УССР, 1963.
8. Б. В. Дерягин, С. М. Леви, Физико-химия нанесения тонких слоев на движущуюся подложку, Изд-во АН СССР, 1959.
9. М. М. Кусаков, Н. М. Лубман, А. Ю. Кошевник, Труды ин-та нефти АН СССР, 2, 53, 1952.
10. G. Margewel, Farbe und Lack, 69, 437, 1963.
11. Л. И. Копусов, В. В. Жарков, Ж. прикл. спектроскопии, 6, 393, 1967.
12. И. М. Гурман, Г. Н. Залкинд, Пласт. массы, 1966, № 8, 69.
13. G. Margewel, Chemiker-Ztg. Chemiker Apparat., 87, 467, 1963.
14. A. W. Neumann, P.-J. Sell, Z. phys. Chem., 227, 187, 1963.