

УДК 541.64 : 539.199

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНОЙ КАПЛИ
НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Платонов М. П., Френкель С. Я.

Показано, что поверхностные свойства расплава полимера могут быть охарактеризованы индексом растекания на основании данных об изменении размеров полимерной капли при смачивании ею поверхности твердого тела. Индекс растекания расплава существенным образом зависит от макромолекулярного строения. В частности, для фракций ПЭ низкой плотности получены экспериментальные зависимости, позволяющие определить среднюю молекулярную массу на основании данных о полимерной капле на поверхности стекла. Для полидисперсных полимеров индекс растекания дает дополнительную информацию о низкомолекулярной части ММР.

Одной из основных физико-химических характеристик химически чистого вещества является температура кипения $T_{кип}$ при нормальном давлении. $T_{кип}$ зависит от молекулярной структуры, например в гомологическом ряду она возрастает с ростом молекулярной массы и убывает при изомеризации. К сожалению, для высокомолекулярных соединений $T_{кип}$ не может быть определена, так как она выше, чем температура их разложения. Однако, учитывая, что $T_{кип}$ прямым образом определяется удельной свободной поверхностной энергией жидкости σ , можно априорно утверждать, что в расплаве при температурах ниже температуры разложения удельная свободная поверхностная энергия является функцией ММ и разветвленности. Эти соображения оправданы, так как в статистической механике цепи любой длины рассматриваются в рамках одной и той же модели и с помощью одних и тех же выражений [1].

Исследование поверхностных явлений удобно проводить при физическом взаимодействии поверхностей веществ различной природы: расплав полимера и поверхность твердого тела.

Основная задача данной работы состоит в том, чтобы показать, что для реальных полимеров (на примере ПЭ низкой плотности (ПЭНП)) имеет место зависимость поверхностных свойств от молекулярного строения, причем она настолько существенна, что может быть использована в качестве метода их исследования.

ММР исследованных образцов ПЭНП определяли на основании данных скоростной седиментации методом фиксированной координаты [2, 3] и вискозиметрии разбавленных растворов. Опыты на ультратрэнтифуге (фирмы МОМ, Будапешт, G-120) проводили при 110° , угловая скорость вращения ротора — $40\,000\text{ об}/\text{мин}$; растворитель — α -бромнафталин. Учет содержания низкомолекулярных фракций проводили в соответствии с [4], учет длиноцепной разветвленности — согласно работе [5].

С целью исследования взаимодействия капли полимера с поверхностью твердого тела образцы полимера цилиндрической формы ($d_0 \approx h_0 \approx 3\text{ м.м.}$) устанавливали торцом на горизонтальную поверхность твердого тела, например на стекло, выдерживали в инертной газообразной среде или в вакууме при температуре, обеспечивающей растекание, после чего определяли диаметр круга смоченной поверхности d . Количественной мерой способности полимера к растеканию служил индекс растекания

$$\gamma = d/d_0 \quad (1)$$

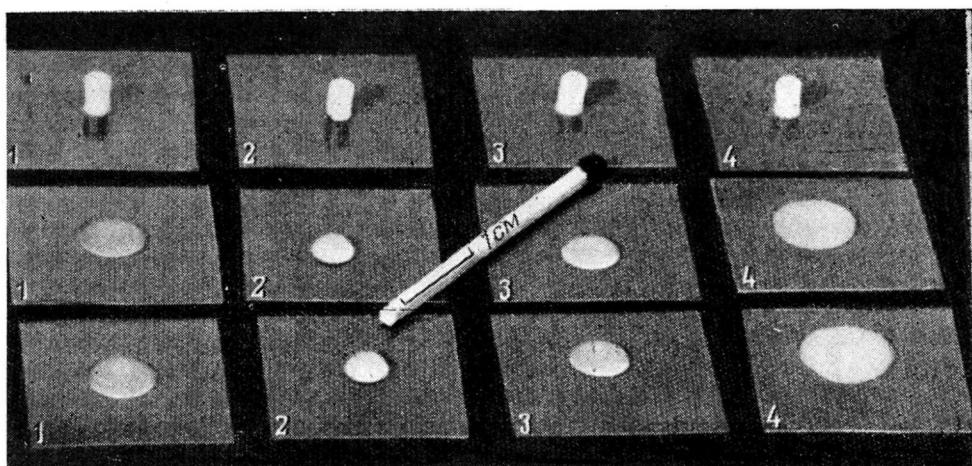


Рис. 1. Фотография образцов полидисперсного разветвленного ПЭ, синтезированного при различных технологических условиях (1—3), и низкомолекулярного парафина (4). Верхний ряд — исходные образцы, средний и нижний — после прогревания при 190° в течение 30 мин.

Абсолютная погрешность измерения d при доверительной вероятности 95% и $n=10$: $\Delta d=0,09\pm 0,02$ мм; относительная погрешность: $\Delta d/d=1,2\pm 0,2\%$. Относительная погрешность определения индекса растекания $\Delta \gamma/\gamma=\sqrt{(\Delta d/d)^2+(\Delta d_0/d_0)^2}=2\%$.

Оптимальная для исследования масса образца составляет 20—30 мг. Образцы готовили либо путем прессования из порошка полимера (фракции), либо вырубали из пластины полимера, толщина которой была задана.

Исследованы, как отдельные фракции ПЭНП, характеризуемые значением $M_w/M_n < 2$, так и исходные полидисперсные образцы ($M_w/M_n \geq 4$). Следует отметить, что технологические условия синтеза полидисперсных образцов существенно отличны: они синтезированы в промышленных реакторах трубчатого типа при давлении до 1500 ати (образцы 1, 2 и 4), при давлении до 2200 ати (образцы 5—8) и реакторе автоклавного типа с перемешивающим устройством (образец 3).

На рис. 1 в качестве иллюстрации нового метода представлены фотографии образцов до и после их прогревания при 190°. Видно, что образцы растекаются и принимают форму капли. Полимерная капля на поверхности твердого тела (в данном случае на стекле) с очень хорошим приближением может быть описана шаровым сегментом, размеры которого зависят от макромолекулярного и химического строения полимерного образца.

При изучении связи между индексом растекания γ и макромолекулярным строением полимера необходимо различать два случая: полимеры с узким (фракции) и широким ММР (промышленные синтетические полимеры, например ПЭНП).

В первом случае можно говорить о корреляции между γ и средним значением молекулярной массы, во втором случае величину γ следует рассматривать как дополнительную характеристику, содержащую информацию как о распределении по молекулярным массам, так и о разветвленности макромолекул.

С целью установления корреляции между γ и M_{sp} для ряда фракций ПЭНП определены значения γ через 15 мин. после растекания при 150, 200, 250 и 300° по поверхности стекла (рис. 2). Видно, что область изменения значений γ заключена в интервале 1—2,5. Повышение температуры опыта позволяет установить корреляцию между γ и M_{sp} для более высокомолекулярных фракций.

Обращает на себя внимание высокая чувствительность γ к молекулярной массе при оптимальном выборе температуры опыта. На большую чувствительность γ , нежели $[\eta]$, указывалось ранее [6].

Приведенные результаты позволяют решать и обратную задачу: по величине γ , не растворяя полимер, определить ММ.

Используя условия постоянства объема исходного цилиндрического образца и шарового сегмента, легко связать величину γ с краевым углом смачивания θ

$$\gamma = \sqrt[3]{\frac{h_0}{d_0}} \cdot \varphi(\theta), \quad (2)$$

где

$$\varphi(\theta) = \sqrt[3]{12 / \left(3 + \operatorname{tg}^2 \frac{\theta}{2}\right) \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}}$$

(h_0 — высота исходного образца цилиндрической формы диаметром d_0).

Выражение (2) может быть истолковано как «правило кубического корня», которое позволяет учесть влияние геометрических размеров исходного образца на значение γ .

Пусть для «стандартного» образца имеет место равенство $h_0=d_0$. Тогда для «нестандартного» образца ($h_0 \neq d_0$) можно ввести поправочный множитель

$$\gamma_0 = \gamma_1 \cdot \sqrt[3]{\frac{d_0}{h_0}}, \quad (3)$$

который позволяет приводить получаемые значения γ_1 к стандартным условиям.

При использовании образцов, полученных путем прессования порошка в виде таблеток заданного диаметра d_0 , выражение (2) неприменимо ввиду различия плотности таблетки и полимера. В подобном случае соотношение между γ , массой образца m , плотностью ρ и краевым углом смачивания имеет вид

$$\gamma_0 = \frac{1}{d} \sqrt[3]{\frac{4m}{\pi \cdot \rho}} \cdot \varphi(\theta) \quad (4)$$

Если в начальный момент $t=0$ краевой угол смачивания больше равновесного значения, то полимер будет растекаться в том случае, если свободная поверхностная энергия при изменении межфазных площадей контакта от начальных значений до равновесных будет уменьшаться. Кинетика адсорбционного процесса растекания капель вязких веществ по поверхности твердого тела в последнее время является предметом детального изучения [7].

На периметр капли, расположенной на однородной плоской поверхности, действует сила в направлении радиуса r от центра смоченной поверхности

$$f_i = 2\pi r (\sigma_s - \sigma_{sl} - \sigma_l \cos \theta), \quad (5)$$

где σ_s , σ_l , σ_{sl} — удельные свободные поверхностные энергии твердого тела, жидкости и смоченной поверхности. Из соотношения (5) следует, что чем выше σ_s , тем больше растягивающая сила поверхности. Опыты с каплями ПЭНП подтверждают это заключение.

Образцы ПЭНП, плотность которых отличается незначительно, приготовленные в виде цилиндров разных размеров ($h_0=2,9 \text{ mm}$, $d_0=3,2 \text{ mm}$), выдерживали в течение 60 мин. в вакууме при 300° на подложках из меди, алюминия, стекла и ПТФЭ. Значения индекса растекания γ приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что порядок расположения образцов сверху вниз соответствует увеличению индекса растекания независимо от выбора подложки. Абсолютное значение γ больше всего на металлической подложке,

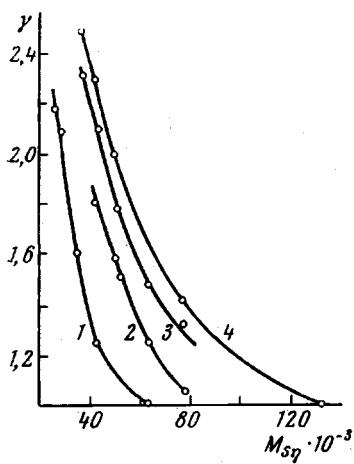


Рис. 2

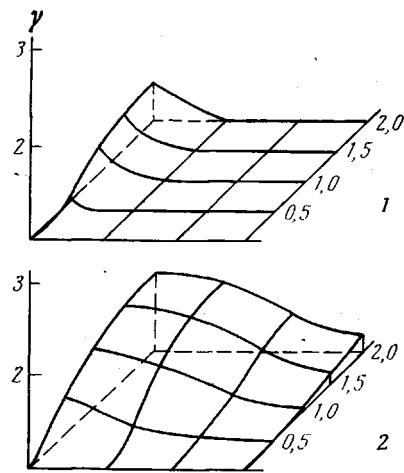


Рис. 3

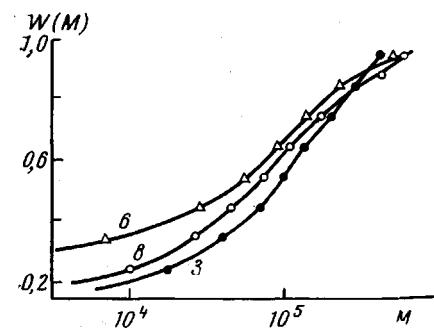


Рис. 4

Рис. 2. Корреляция между γ и $M_{S\eta}$. Температура опыта 150 (1), 200 (2), 250 (3) и 300° (4). Масса образца 20 мг, $d_0=3,15$ мм

Рис. 3. Зависимость γ от температуры и времени для образцов 1, 2 и 4, характеризуемых значениями $M\bar{I}=0,2$ (1), 1,8 (2) и 6,1 г/10 мин (3)

Рис. 4. Нормированные интегральные кривые MMP для образцов 3, 6 и 8 (цифры у кривых)

а на ПТФЭ — представителе веществ с низкой поверхностной энергией (<100 эрг/см²) — образцы растекаются хуже.

Сила f_2 , препятствующая растеканию, пропорциональна вязкости η и градиенту скорости вязкого течения dV/dh [8]

$$f_2 = \pi r^2 \eta \frac{dV}{dh} \quad (6)$$

По аналогии с низкомолекулярными соединениями σ_1 растет с ростом ММ. Значит, в соответствии с соотношением (5) растягивающая сила f_1 убывает с ростом ММ. Сила f_2 , препятствующая растеканию, возрастает с повышением ММ. Следствием этих двух закономерностей является более медленное приближение к меньшему равновесному значению γ_0 для гомологов с большей ММ.

С ростом разветвленности убывает σ_1 жидкости (расплава полимера), в соответствии с соотношением (5) сила f_1 возрастает, следовательно, значение γ_0 увеличивается.

Единая направленность изменения γ под действием поверхностных сил и вязкости позволяет ускорить анализ и характеризовать полидисперсный полимер в стандартных условиях на стадии приближения к равновесию.

Таблица 1

Значения γ ПЭ на различных подложках

Образец, №	Плотность, g/cm^3	γ			
		медь	алюминий	стекло	ПТФЭ
1	0,9205	1,59	1,58	1,40	1,00
2	0,9212	2,21	2,19	1,98	1,49
3	0,9234	2,27	2,26	2,06	1,55
4	0,9212	2,37	2,36	2,17	1,58

Таблица 2

Значения MI, $[\eta]$ и γ промышленных образцов ПЭНП

Образец, №	MI, $g/10\text{ мин}$	$[\eta]^*$, dl/g	γ^{**}
2	1,8	0,68	2,04
3	1,9	0,63	2,19
8	1,8	0,65	2,70
6	1,9	0,66	3,26

* а-бромнафталин, 110°.

** $h_0=3\text{ мм}; d_0=2,2\text{ мм}; 190^\circ; 60\text{ мин.}$

Таблица 3

Значения γ и MI образцов ПЭНП

Образец, №	$(W=0,1)$	$\gamma_{исх}$	MI, $g/10\text{ мин}$
5	3,15	1,98	2,10
7	3,25	2,14	1,23
6	3,82	2,22	1,87

На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости γ от продолжительности опыта при различных температурах для полидисперсных образцов 1, 2 и 4, характеризуемых различными значениями индекса расплава (MI). Видно, что γ монотонно возрастает со временем и достигает равновесных значений, которые существенно отличаются от образцов с различным значением MI. Высокая чувствительность γ к макромолекулярной структуре позволяет использовать рассматриваемый способ для характеристики полидисперсных полимеров и в том случае, когда значения MI одинаковы.

В табл. 2 представлены значения γ некоторых образцов промышленного ПЭНП. Эти образцы характеризуются близкими значениями MI и $[\eta]$, но они получены при различных технологических режимах.

Из табл. 2 следует, что используя новый показатель — индекс растекания расплава γ , — можно надежно различить образцы, несмотря на близкие значения MI и $[\eta]$.

Промышленный ПЭНП представляет собой набор цепей разной длины и разветвленности. На рис. 4 представлены интегральные нормированные кривые ММР образцов 3, 8 и 6. Они близки в высокомолекулярной области, но существенно отличаются в низкомолекулярной: при $M \leq 10^4$ у.е относительная весовая доля макромолекул в образцах 3, 8 и 6 составляет 20, 25 и 35% соответственно. В таком же порядке расположены эти образцы по индексу растекания: 2,19, 2,70 и 3,26 (табл. 2), т. е. действительно образцы растекаются больше, если в них содержится большая доля низкомолекулярных фракций.

Несколько образцов ПЭНП фракционировали и определяли значения γ каждой фракции при 190°. На рис. 5 представлена зависимость кумулятивной доли от индекса растекания расплава фракции по поверхности стекла. Для этих образцов значения γ , соответствующие уровню $W=0,1$, представлены в табл. 3 наряду со значениями $\gamma_{исх}$ нефракционированных образцов. Видно, что чем больше доля подвижных низкомолекулярных фракций в образце, тем больше значение γ исходного образца. На индекс растекания оказывают влияние также более высокомолекулярные фракции, содержа-

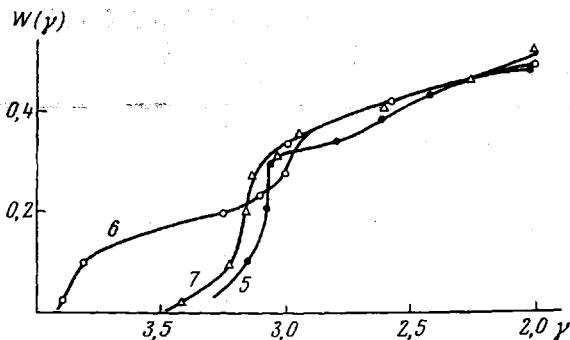


Рис. 5. Зависимость $W(\gamma)$ для фракций образцов 5—7; 190°, 60 мин., $t=20$ мк, $d_0=3,15$ мм

ние которых в исследованных образцах неодинаково. Но в данном случае присутствие низкомолекулярных фракций оказывает наибольшее влияние на величину $\gamma_{\text{исх}}$ полидисперсного образца. Если же руководствоваться только значениями МИ (табл. 3), то можно допустить ошибку, если заключить, что образец 7 наиболее высокомолекулярен (индекс расплава самый низкий).

Таким образом, геометрические характеристики полимерной капли на поверхности твердого тела оказываются связанными самым тесным образом с макромолекулярными характеристиками расплава полимера.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971, стр. 11.
2. С. Я. Френкель, М. П. Платонов, В. М. Беляев, Высокомолек. соед., A13, 2626, 1971.
3. М. П. Платонов, В. М. Беляев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A15, 1913, 1973.
4. М. П. Платонов, Т. П. Петрова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A18, 944, 1976.
5. М. П. Платонов, В. М. Беляев, Ф. П. Григорьева, Л. Л. Сульженко, Высокомолек. соед., A18, 2161, 1976.
6. М. П. Платонов, Высокомолек. соед., B18, 821, 1976.
7. Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов, Физико-химические основы смачивания и растекания, «Химия», 1976.
8. T. P. Yin, J. Phys. Chem., 73, 2413, 1969.

MACROMOLECULAR AND GEOMETRIC CHARACTERISTICS OF A POLYMER DROP ON A SOLID SURFACE

Platonov M. P., Frenkel' S. Ya.

Summary

The surface properties of a polymer melt can be characterized by the spreading index from the data on the changes in the dimensions of a polymer drop wetting a solid surface. The spreading index of a melt depends materially on the macromolecular state. For low-density PE fractions experimental relations have been obtained by means of which it is possible to determine the average molecular mass from the data on a polymer drop on glass surface. For polydisperse polymers the spreading index affords additional information on the low-molecular part of MMD.