

ЛИТЕРАТУРА

1. Robeson L. M., Faucher J. A. J. Polymer Sci. B, 1969, v. 7, № 1, p. 35.
2. Pezzin G., Ajroldi G., Garbuglio C. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 12, p. 2553.
3. Bohn L. Kunststoffe, 1963, B, 53, № 11, S. 826.
4. Jackson W. J., Caldwell J. R. Advances chem. Ser., 1965, v. 48, № 2, p. 185.
5. Jackson W. J., Caldwell J. R. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 2, p. 211, 227.
6. Litt M. H., Tobolsky A. V. J. Macromol. Sci. Phys., 1967, v. 1, № 3, p. 433.
7. Hata N., Yamauchi R., Kumanatani Ju. J. Appl. Polymer Sci., 1973, № 7, p. 2173.
8. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 295 с.
9. Makaruk L. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 5, p. 1935.
10. Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Воскресенский В. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1757.
11. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Наука, 1975. 248 с.
12. Boyer R. F. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1975, № 50, p. 189.
13. Ремизова А. А., Кулешов И. В., Новиков Н. А. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, № 3, с. 787.
14. Шошина В. И., Еникеева А. К., Лукашов А. В., Никонович Г. В., Перепечко И. И., Усманов Х. У. Докл. АН ССР, 1982, т. 266, № 1, с. 180.
15. Старцева Л. Т., Перепечко И. И., Машинская Г. П., Аверкина Н. К. Механика композитных материалов, 1981, № 6, с. 1117.
16. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967. 232 с.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
20.I.1983

УДК 541(64+24)

РАСЧЕТ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ПОЛИМЕРОВ ОТ ИХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

*Притыкин Л. М., Емельянов Ю. В., Стешенко Н. И.,
Геци И.*

Зависимость поверхностной энергии полимеров от их ММ определяет закономерности изменения многих практически важных свойств высокомолекулярных соединений и поведения композиционных материалов на их основе. Известные подходы к поиску вида функции $\sigma(M)$ базируются главным образом на концепции Фокса – Флори [1], связывающей любую характеристику макромолекулы с ее ММ двучленом

$$X = X_\infty - k_x/M \quad (1)$$

(X_∞ – характеристика бесконечно длинной цепи, k_x – полуэмпирическая константа), справедливым, когда X представляет собой объемное [2], но не поверхностное [3, 4] свойство. Не отказавшись от канонической формы двучлена (1), Легран и Джейнс по аналогии с описанием решеточных моделей полимерных жидкостей [5] в предположении плотной упаковки сферических молекул ввели в знаменатель показатель степени 2/3, получив эмпирическое уравнение [6]

$$\sigma = \sigma_\infty - k_\sigma / M^{2/3} \quad (2)$$

Настоящее сообщение посвящено попытке установить форму зависимости $\sigma(M)$. Наиболее приемлемым для этой цели представляется [7] исходить из связи поверхностной энергии полимеров с их рефрактометрическими характеристиками, легко определяемыми для полимерологов любой ММ [8]

$$\sigma = \frac{(n^2 - 1)^{1/2} \left(\sum_i \Delta E_i \right)^{1/2}}{A^{1/2} k_0^{1/2} [(n^2 + 2) \sum m_i a_i r_i]^{1/2}}, \quad (3)$$

где n – показатель преломления; k_0 – коэффициент мольной упаковки; m , a и r – соответственно число, атомная масса и удельная рефракция

атомов i -сорта в повторяющемся звене; A — константа уравнения Гильдебранда — Скотта, связывающего σ с параметром растворимости δ и ван-дер-ваальсовым объемом V полимеров [9]; эффективная мольная энергия когезии [10]

$$\sum_i \Delta E_i = N_A \delta^2 \sum_i \Delta V_i \quad (4)$$

(N_A — число Авогадро).

Подставляя в уравнение (3) последнее выражение и модифицированную Аскадским [11] функцию Лорентц — Лоренца

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{k_0 \sum_i m_i a_i r_i}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (5)$$

получаем

$$\sigma = \frac{(n^2 - 1)^{1/2} (\sum_i \Delta E_i)^{1/2}}{A^{1/2} k_0^{1/2} \delta^{1/2} [(n^2 + 2) \sum_i m_i a_i r_i]^{1/2}} \quad (6)$$

Единственным входящим в эту зависимость параметром чисто экспериментального происхождения является n . Значение $\sum_i m_i a_i r_i$ находят табличным методом по известным значениям r_i [12], A выбирают исходя из полярности полимера [8]. Известны расчетные схемы определения $\sum_i \Delta E_i$ и (из уравнения (4)) δ [10]. В достаточном приближении их

величины можно считать практически малозависимыми от ММ, поскольку по своему физическому смыслу [10, 13, 14] эффективная энергия когезии и соответственно параметр растворимости характеризуют межмолекулярное взаимодействие в повторяющемся звене макромолекулы. Например, для типичных малополярных стирола и ПС $\sum_i \Delta E_i$ составляют соответственно 21,8 и 23,0 кДж/моль [10], а $\delta = 17,7 \cdot 10^3$ [13] и $17,5 \cdot 10^3$ (Дж/м³)^{1/2} [15]; для типичных сильно полярных хлоропрена и полихлоропрена — 13,4 [10] и 14,6 кДж/моль [8] и $19,0 \cdot 10^3$ [13] и $19,9 \cdot 10^3$ (Дж/м³)^{1/2} [15]. Некоторые расхождения обусловлены, очевидно, различиями в упаковке мономеров и полимеров. Действительно, распределение низкомолекулярных жидкостей по величинам k_0 имеет вид криевой с весьма широким максимумом [10], а значения k_0 полимеров независимо от природы объектов достаточно близки [16]. Отсюда следует необходимость исключения k_0 из зависимости (6).

Согласно определению [16], коэффициент мольной упаковки представляет собой отношение ван-дер-ваальсова и истинного мольных объемов повторяющегося звена, т. е.

$$k_0 = N_A \rho \sum_i \Delta V_i / M_{(1)}, \quad (7)$$

где $M_{(1)}$ — ММ повторяющегося звена и ρ — плотность полимера. Из выражений (6) и (7) получаем зависимость поверхностной энергии от двух экспериментальных параметров — n и ρ

$$\sigma = \frac{M_{(1)}^{1/2} \delta^{1/2} (n^2 - 1)^{1/2}}{A^{1/2} \rho^{1/2} [(n^2 + 2) \sum_i m_i a_i r_i]^{1/2}} \quad (8)$$

Значения констант линеаризованных функций (9) и (10)
для полимеров различной химической природы

Формула повторяющегося звена	b_n	c_n	b_ρ	c_ρ
$\cdots - \text{CH}_2 - \cdots$	-8,17	1,4098	30,90	1,1556
$\cdots - \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2 - \cdots$	-12,81	1,5067	35,65	1,0974
$\cdots - \text{CF}_2-\text{CFCl}-\cdots$	-32,26	1,4232	36,30	0,4800
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \cdots - \text{CH}_2-\text{C}-\cdots \end{array}$	-12,46	1,4950	27,52	0,8254
$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \cdots - \text{CH}_2-\text{C}-\cdots \end{array}$	-10,79	1,4713	31,93	0,9670
$\begin{array}{c} \text{COOC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \cdots - \text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\cdots \end{array}$	-2,10	1,4250	-3,60	0,9960
$\cdots - (\text{CH}_2)_4-\text{O}-\cdots$	-2,73	1,4541	-6,99	1,0388
$\cdots - \text{CH}(\text{CH}_2)-\text{O}-\cdots$	-10,56	1,5135	16,82	0,7324
$\cdots - \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}-\cdots$	-4,52	1,5307	9,79	0,9509
$\cdots - \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NH}-\cdots$				

Справедливость такого подхода подтверждается тем, что если k_0 выразить через рефрактометрические характеристики n и r [17], то подстановка полученной взаимосвязи в функцию (6) приводит к исходному уравнению Гильдебранда — Скотта. Следовательно, располагая значениями n и ρ для полимеров с различной ММ, нетрудно найти искомую зависимость $\sigma(M)$. Однако известные из литературы результаты ограничены изучением жидких олигомеров с относительно невысокими величинами ММ.

С целью устранения этого принципиального недостатка рассмотренного подхода возвратимся к зависимости (1). Поскольку в данном случае речь идет об объемных характеристиках, линеаризованные функции, связывающие показатель преломления и плотность полимергомологов с их ММ, могут быть выражены в форме [18—20]

$$n = b_n/M + c_n \quad (9)$$

$$\rho^{-1} = b_\rho/M + c_\rho, \quad (10)$$

где b и c — соответствующие константы, рассчитываемые на базе аддитивной схемы. Подставляя эти функции в выражение (8), после несложных преобразований получаем конечную зависимость

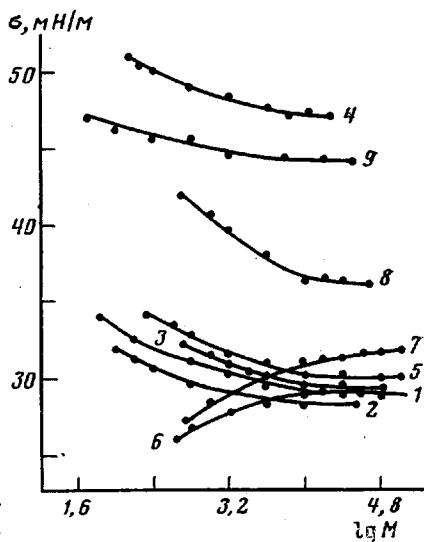
$$\sigma = (\delta/A)^{1/2} \left[(b_\rho + c_\rho M) M_{(1)} / M \right]^{1/2} \left(\frac{(b_n + c_n M)^2 - M^2}{[(b_n + c_n M)^2 + 2M^2] \sum_i m_i a_i r_i} \right)^{1/4} \quad (11)$$

Для расчета зависимостей $\sigma(M)$ определили значения констант уравнений (9) и (10) из известных результатов измерения при комнатной температуре (за исключением ПХТФЭ, изученного при 333 К) показателей преломления и плотности ряда объектов различной природы — олигоэтиленов [21], олигоизобутиленов [22], олигохлортрифторэтиленов [23],

олигометил- [24] и олигобутилметакрилатов [25], олигопропилен- [26] и олигобутиленоксидов (олиготетрагидрофуранов) [27], олигоэпихлоргидринов [27] и олигоэтилениминов [28] (таблица). Параметры растворимости рассчитаны по уравнению (4), коэффициенты A взяты из работы [8].

На рисунке приведены зависимости σ изученных объектов от их ММ, рассчитанные по уравнению (11). Обращает на себя внимание тот факт, что все они имеют вид нисходящих гиперболических кривых за исключением, как и следовало ожидать, зависимостей для полипропилен- и полибутиленоксидов, проявляющих поверхностную активность. С другой стороны, монотонность расчетных зависимостей¹ и их форма не противоречат данным, постулируемым общими представлениями о связи σ с ММ [6, 30]. Эти факты следует рассматривать как свидетельство объективности развитого подхода. Во всех случаях цлато соответствует значениям σ , найденным независимыми известными методами [7], в том числе базовым рефрактометрическим [8]. Расположение горизонтального участка кривых позволяет судить о предельных значениях ММ, по достижении которых поверхностная энергия становится неизменной. Последнюю величину нетрудно определить из выражения (11), если соблюдаются условия $b_n \ll c_n M$ и $b_p \ll c_p M$ [31]. Тогда

$$\sigma_{\infty} = (\delta/A)^{1/4} (c_p M_{(1)})^{1/4} \cdot \left[\frac{c_n^2 - 1}{(c_n^2 + 2) \sum_i m_i a_i r_i} \right]^{1/4} \quad (12)$$



Зависимости поверхностной энергии от молекулярной массы ПЭ (1), полиизобутилена (2), ПХТФЭ (3), ПММА (4), полибутилметакрилата (5), полипропиленоксида (6), полибутиленоксида (7), полизэпихлоргидрина (8) и полиэтиленимина (9)

Особенности полученных зависимостей позволяют использовать уравнение (11) для решения ряда актуальных задач физикохимии и технологии высокомолекулярных соединений. Так, существенна возможность оценки ММ полимера с предельным значением поверхностной энергии, области перехода от олигомерных к полимерным продуктам или, наконец, принадлежности объекта к числу ПАВ. Развитый подход позволяет также впервые строго интерпретировать причины повышения адгезионной способности полимеров со снижением их ММ. Такую зависимость неоднократно наблюдали при разработке и применении адгезивов и покрытий, однако ее анализ, начиная с ранних работ [32, 33] и вплоть до настоящего времени [34], проводили методами физики и механики разрушения гетерогенных систем, а не термодинамики взаимодействия их компонентов. С позиции изложенных представлений названная закономерность получает естественное объяснение, основанное на том, что прочность адгезионных соединений симбатно связана с поверхностной энергией полимеров [35, 36], которая, в свою очередь, как следует из уравнения (11), снижается с ростом ММ.

¹ Немонотонность зависимостей $\sigma(M)$, экспериментально обнаруженная для отдельных объектов, связывается с изменением ближнего порядка в макромолекулах вследствие конформационных переходов [29].

ЛИТЕРАТУРА

1. Fox T. G., Flory P. J. *J. Appl. Phys.*, 1950, v. 21, № 6, p. 581.
2. Fox T. G., Flory P. J. *J. Polymer Sci.*, 1954, v. 14, № 75, p. 345.
3. Starkweather H. W. *Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints*, 1964, v. 5, № 1, p. 360.
4. Edwards H. J. *Appl. Polymer Sci.*, 1968, v. 12, № 10, p. 2213.
5. Nose T. *Polymer J.*, 1972, v. 3, № 1, p. 1.
6. Legrand D. G., Gaines G. L. *J. Colloid and Interface Sci.*, 1969, v. 31, № 2, p. 162.
7. Вакула В. Л., Притыкин Л. М. *Физическая химия адгезии полимеров*. М.: Химия, 1984.
8. Притыкин Л. М. *Высокомолек. соед. А*, 1981, т. 23, № 4, с. 757.
9. Hildebrand J. H., Scott R. L. *Solubility of Non-Electrolytes*. N. Y.: Reinhold, 1950, p. 424.
10. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. *Докл. АН СССР*, 1976, т. 226, № 4, с. 857; *Высокомолек. соед. А*, 1977, т. 19, № 5, с. 1004.
11. Аскадский А. А., Прозорова С. Н., Слонимский Г. Л. *Высокомолек. соед. А*, 1976, т. 18, № 3, с. 636.
12. Ноффе Б. В. *Рефрактометрические методы химии*. Л.: Химия, 1974, с. 335.
13. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. N. Y.: John Wiley and Sons, 1965, v. 3, p. 853.
14. Тагер А. А., Колмакова Л. К. *Высокомолек. соед. А*, 1980, т. 22, № 3, с. 483.
15. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 422.
16. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. *Высокомолек. соед. А*, 1970, т. 12, № 3, с. 494.
17. Притыкин Л. М., Вакула В. Л. *Высокомолек. соед. А*, 1983, т. 25, № 9, с. 1887.
18. Gécsy I. Magyarország Tudományos Tanszék, Kémiai Tudományos Osztály Közleményei, 1965, köt. 23, № 4, o. 285.
19. Гечи И. *Высокомолек. соед.*, 1965, т. 7, № 4, с. 642.
20. Gécsy I. Textilipari Kutató Intézet Közleményei, 1967, № 11, o. 3.
21. Asinger F. *Chemie und Technologie der Paraffin-Kohlenwasserstoffe*. B.: Akad. Verl., 1956, S. 58.
22. Menin J. P., Roux R. J. *Polymer Sci. A-1*, 1972, v. 10, № 4, p. 855.
23. Lagemann R. T., Woolf W. E., Evans J. S., Underwood N. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1948, v. 70, № 12, p. 2994.
24. Völker T., Neumann A., Baumann U. *Makromolek. Chem.*, 1963, B. 63, № 1, S. 186.
25. Tréval J. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 1973, v. 38, № 12, p. 3769.
26. Gécsy I., György K. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1983, v. 112, № 2, p. 227.
27. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. N. Y.: John Wiley and Sons, 1967, v. 6, p. 173.
28. Плиев Т. Н., Главати О. Л., Попович Т. Д. *Высокомолек. соед. А*, 1970, т. 12, № 1, с. 31.
29. Липатов Ю. С. *Межфазные явления в полимерах*. Киев: Наукова думка, 1980, с. 139, 154.
30. Gaines G. L. *Polymer Engng Sci.*, 1972, v. 12, № 1, p. 1.
31. Gécsy I., Pritükin L. M., Jemeljanov J. V., Sztesenko N. I. *Kolorisztikai Ertesítő*, 1983, köt. 25, № 2—3, o. 66.
32. Вояцкий С. С. *Аутогезия и адгезия высокополимеров*. М.: Ростехиздат, 1960.
33. Васенин Р. М., Громов В. К., Вакула В. Л., Вояцкий С. С. В кн.: *Адгезия полимеров*. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 52, 58.
34. Басин В. Е. *Адгезионная прочность*. М.: Химия, 1981, с. 20.
35. Притыкин Л. М. *Механика полимеров*, 1974, № 2, с. 360.
36. Притыкин Л. М., Демиденко Л. Г. *Высокомолек. соед. Б*, 1982, т. 24, № 2, с. 89.

Днепропетровский химико-технологический
институт им. Ф. Э. Дзержинского

Будапештская высшая школа торговли,
ВНР

Поступила в редакцию
25.I.1983