

УДК 541.64.536.7

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИСТИРОЛА¹

© 1996 г. А. Е. Чалых, В. Б. Бусыгин

Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 12.01.96 г.

Определена поверхностная энергия образцов ПС, полученных из растворов и расплавов при различных режимах закалки и отжига. Показано, что при высоких скоростях охлаждения расплавов ПС ($v > 50$ град/с) энергетические характеристики его поверхностного слоя, измеренные при нормальных условиях, тождественны характеристикам расплава. При $v < 50$ град/мин поверхностные энергии всех образцов близки и соответствуют значениям вблизи температуры стеклования. Аномально низкие значения поверхностной энергии характерны для образцов, приготовленных из растворов. Определены коэффициенты уравнения Мак-Леода, связывающие поверхностную энергию ПС с его плотностью. Предложено использовать энергетические характеристики поверхности для определения параметров растворимости полимеров.

Сведения об энергетических характеристиках поверхности полимеров лежат в основе современных представлений о строении межфазных границ, переходных слоев, термодинамике смешения полимеров, они важны для предсказания прочности адгезионных соединений, выбора режимов модификации поверхности полимеров и т.п. [1–6]. Систематическое исследование энергетических характеристик поверхности полимеров может сыграть существенную роль также и в изучении их неравновесных состояний. Последнее особенно важно при изучении смесей полимеров, фазовая структура которых формируется в экстремальных условиях, связанных с большими температурными градиентами и высокими скоростями. Обычно предполагается, однако, что фазовый состав полимерных смесей является стабильным и равновесным [5–7].

Цель настоящей работы – изучение энергетических характеристик поверхности ПС в зависимости от условий отжига, закаливания и пленкообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил ПС, полученный анионной полимеризацией с $M_n = 1.2 \times 10^5$ и $M_w/M_n = 1.05$ (по данным ГПХ). Энергетические характеристики поверхности ПС определяли на двух группах пленочных образцов. В первую входили исходные пленки полимера толщиной 100–150 мкм и площадью 30×10 мм, которые готовили из расплавов и растворов ПС в различных

растворителях. Вторую группу составляли те же образцы, но прошедшие термическую обработку.

При получении пленок из расплава навеску порошка ПС помещали на Al-фольгу, закрепленную на столике струбцины, и расплавляли в термошкафу при 190°C в течение 20–30 мин до получения прозрачных капель диаметром 10–15 мм. Затем их сплющивали другой фольгой, сжимая струбцину, до получения пленок заданной толщины и площади. Полученные таким образом образцы подвергали термическому отжигу при 220, 200, 180, 160, 150 и 120°C с последующим охлаждением на воздухе, закалкой в воде при различных температурах и в жидким азоте. Это обеспечивало возможность регулирования скорости охлаждения от 0.01 до 100 град/с. Часть исходных и закаленных образцов после вторичного отжига при указанных температурах медленно охлаждали со скоростью менее 0.01 град/с до комнатной температуры. Небольшую часть образцов получали путем прерывания стадии медленного охлаждения – закалкой в жидким азоте.

При получении пленок ПС путем полива на поверхность фольги из 5%-ных растворов в толуоле, стироле, четыреххлористом углероде, хлороформе (все квалификации ч. д. а.) использовали специальные кюветы. После сушки в течение 4–5 суток при 20–25°C, когда вес кювет достигал постоянного значения, что соответствовало остаточному содержанию растворителя 10–12 мас. %, их подвергали вакуумной сушке (10^{-5} мм рт. ст.) при 80°C в течение 5 ч. По данным масс-термического анализа, полученные таким образом образцы содержали 1–3 мас. % остаточных растворителей. Дальнейшая термическая обработка этой группы образцов не отличалась от описанной выше.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18431).

Таблица 1. Свободные поверхностные энергии ($\text{мДж}/\text{м}^2$) жидкостей, использованных для измерений краевых углов смачивания [4]

Жидкости	γ	γ_d	γ_p
Вода	70.2	22.0	50.2
Этиленгликоль	48.3	29.3	19.0
Глицерин	64.0	29.3	19.0
Диiodметан	50.8	48.5	2.3
Трикрезилфосфат	40.7	36.2	4.5

Свободную поверхностную энергию ПС γ , ее дисперсионную γ_d и полярную γ_p составляющие определяли по значениям краевых углов смачивания полимера θ тестовыми жидкостями при 293 ± 1 К. В качестве последних использовали воду, этиленгликоль, глицерин, диодметан, трикрезилфосфат, поверхностные характеристики которых приведены в табл. 1. Методика проведения измерений и расчета γ , γ_d , γ_p не отличалась от описанной в работах [8, 9]. Следует отметить, что для всех исследованных образцов в координатах уравнения Фаукса [9] $(1 + \cos\theta) - ((\gamma_p)^{1/2}/\gamma)$ имела место линейная зависимость с коэффициентом корреляции не ниже 0.97.

Плотность образцов определяли методом пикнометрического титрования, распределение концентрации CCl_4 и CHCl_3 по толщине и в поверхностном слое пленок ПС – методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа по интенсивности линии характеристического рентгеновского излучения $\text{K}_{\alpha}\text{Cl}$ при различных ускоряющих напряжениях от 6 до 16 кэВ. В качестве эталона при определении концентрации ис-

пользовали хлорированный ПЭ. Методика пропарирования образцов не отличалась от описанной в работе [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные по энергетическим характеристикам ПС приведены в табл. 2. Там же для сравнения представлены некоторые литературные данные. Можно видеть, что по абсолютным значениям γ закаленных образцов ПС занимают промежуточное положение между поверхностной энергией расплавов при соответствующей температуре и принятом в справочной литературе для ПС значении γ [11, 12]. При этом существенно, что для образцов, закаленных при скоростях охлаждения $v > 30$ град/с, наблюдается линейная зависимость между γ расплава и γ закаленных образцов с коэффициентом корреляции не ниже 0.98 (рис. 1). Этот факт означает, что структура поверхностного слоя расплава ПС тождественна структуре закаленных образцов.

Снижение скорости охлаждения постепенно нивелирует "память" закаленного образца о структуре расплава, и поверхностная энергия уже независимо от начальной температуры обработки совпадает с γ при температуре стеклования. Мы не склонны утверждать, что такое сопоставление строго обосновано, тем не менее оно показывает, что существенный вклад в энергетические характеристики поверхности ПС вносит его избыточный, часто не контролируемый, свободный объем, с чем и связан большой разброс γ от 33 до 43 $\text{мДж}/\text{м}^2$, имеющийся в литературе [4, 11, 12].

Таблица 2. Энергетические характеристики ($\text{мДж}/\text{м}^2$) поверхности образцов ПС с различной предысторией при 25°C^*

Образец, №	γ	γ_d	γ_p	$\delta \times 10^3$, ($\text{Дж}/\text{м}^3$) $^{1/2}$	Условия приготовления образцов
	мДж/ м^2	мДж/ м^2	мДж/ м^2		
1	40.7	—	—	17.7	—
2	42.0	38.2	3.8	17.9	—
3	46.5	32.1	14.4	18.7	Из раствора в ТГФ на поверхности стекла
4	42.1	41.8	0.3	17.9	Из расплава на поверхности Al_2O_3
5	41.0	40.2	0.8	17.5	Из расплава, отжиг при 120°C + закалка
6	39.0	38.2	0.8	17.0	Из расплава, отжиг при 150°C + закалка
7	37.7	37.1	0.6	16.9	Из расплава, отжиг при 160°C + закалка
8	33.8	32.5	1.3	16.3	Из расплава, отжиг при 200°C + закалка
9	40.4	39.6	0.8	17.6	Из расплава, отжиг при 150°C + медленное охлаждение
10	40.4	39.8	0.6	17.6	Из расплава, отжиг при 200°C + медленное охлаждение
11	29.9	29.2	0.7	15.6	Из раствора в стироле при 20°C
12	34.1	30.0	4.1	16.4	Из раствора в бензоле при 20°C
13	27.1	24.4	2.7	—	Из раствора в толуоле при 20°C
14	30.9	24.6	6.3	15.7	Из раствора в хлороформе при 20°C
15	32.5	26.3	6.2	16.2	Из раствора в CCl_4 при 20°C

* Образцы 1–3 – данные работ [4, 11, 17] соответственно; образцы 4–15 – данные настоящей работы.

Термический отжиг образцов приводит к постепенному выравниванию γ ПС. Минимальное время отжига при 120°C , после которого все исследованные образцы независимо от их начального состояния достигали одинаковых значений γ , составляет 6 ч. Поскольку дальнейшие манипуляции не приводили к каким бы то ни было изменениям γ , мы рассматривали эти значения γ как равновесные γ_0 . Отметим, что время отжига, необходимое для достижения значения равновесного объема ПС, превышает эту величину и составляет 10–12 ч [13].

Такой результат можно рассматривать как косвенное указание на наличие в пленках ПС, полученных в циклах отжиг–охлаждение–нагревание–вторичный отжиг–закалка, неоднородного распределения дырок свободного объема по толщине и, как следствие, диффузионный механизм релаксации объема [14].

Аномально низкими значениями γ характеризуются образцы ПС, полученные из растворов, в частности из растворов в мономере. В данном случае γ меньше, чем γ стирола (32.2 мДж/м^2) [15]. Можно было предполагать, что этот эффект связан с адсорбционным обогащением поверхностного слоя пленок ПС молекулами органического растворителя, концентрация которого в объеме образцов достигала 1.5–3%. Однако прямое экспериментальное определение концентрационного профиля CCl_4 и CHCl_3 по толщине образцов (рис. 2) показало, что в тонком ($\sim 0.25 \text{ мкм}$) поверхностном слое концентрация растворителей не превышает 0.12 мас. %, тогда как его основная масса сосредотачивается вблизи подложки, на которой были сформированы пленки. Это позволяет утверждать, что поверхностный слой, как и весь образец, содержит значительный избыточный свободный объем f , появление которого обусловлено спецификой структурообразования при формировании пленки – стеклованием раствора ПС [16] и последующей десорбцией из него остаточно-го растворителя. Оценки показывают, что величина f в поверхностном слое таких образцов соответствует свободному объему расплава ПС при 200°C .

Однако структура поверхности исследуемых образцов ПС неодинакова. Об этом в первую очередь свидетельствует различие в значениях полярной и дисперсионной составляющих поверхностной энергии.

Действительно, наряду с общим изменением поверхностной энергии ПС при термических воздействиях для некоторых образцов наблюдается и изменение соотношения между ее полярной и дисперсионной составляющими. Как видно из рис. 3, повышение температуры отжига приводит к последовательному снижению дисперсионной составляющей и нарастанию полярной (при $v > 50 \text{ град/с}$). Об аналогичной тенденции свидетельствуют и некоторые литературные данные,

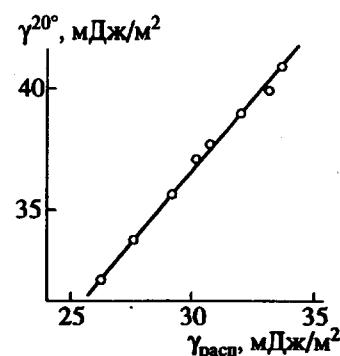


Рис. 1. Корреляционная зависимость между поверхностными энергиями расплавов и образцов ПС при 20°C , полученных закалкой расплавов после их отжига.

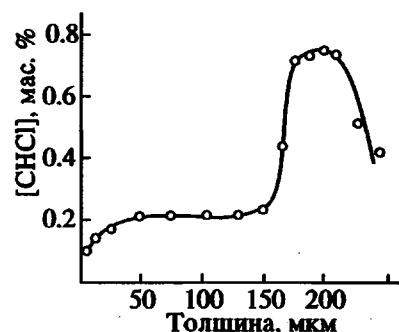


Рис. 2. Распределение концентрации хлороформа по толщине образца ПС после сушки. Начало координат совпадает с положением границы раздела образца с воздухом.

представленные на том же рисунке. Штриховой линией на рис. 3 отмечены некоторые предельные значения γ_d и γ_p , полученные в работах [17, 18] для тонких пленок ПС, сформированных на поверхности стекла. Следуя работе [18], можно полагать, что наблюдаемое нами изменение γ_p связано с некоторыми конформационными превращениями во взаимном расположении фенильных радикалов, что также проявляется и в изменении интенсивностей полос поглощения при 150 и 332 см^{-1} (внеплоскостное деформационное колебание связей C–C ароматического кольца [19]) диффузного ИК-спектра образцов.

Полученные результаты были сопоставлены с некоторыми объемными характеристиками образцов ПС. Так, на рис. 4 представлены зависимости γ от плотности. Видно, что несмотря на сравнительно небольшой диапазон изменений плотности ρ , между этими параметрами прослеживается четкая взаимосвязь, которая удовлетворительно (с коэффициентом корреляции не хуже 0.97) описывается уравнением $\gamma = \gamma_0 \rho^n$, где γ_0 и n – эмпирические константы; показатель Мак-Леода $n = 4$. Близость полученного нами значения n для стеклообразного состояния ПС с величиной

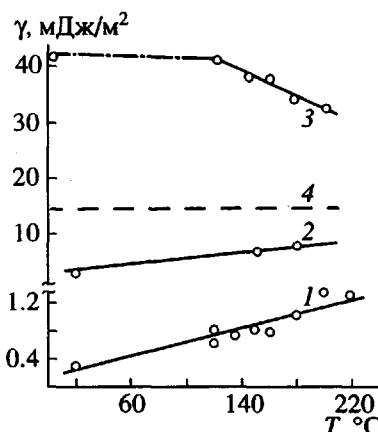


Рис. 3. Температурная зависимость полярной (1, 2) и дисперсионной (3) составляющих поверхностной энергии ПС. 4 – предельное значение γ_p , согласно работе [17], 2 – рассчитано по данным работы [20].

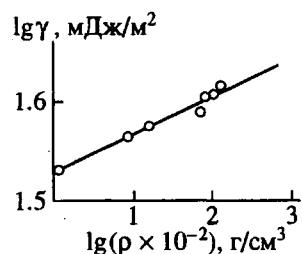


Рис. 4. Соотношение между поверхностной энергией и плотностью образцов ПС при 20°C.

показателя Мак-Леода для расплавов [20] $n = 4.2$, указывают на универсальность уравнения Мак-Леода. Аналогично, воспользовавшись зависимостью $\gamma = \gamma_e(\delta/\delta_e)^{4/3}$, где δ и δ_e – эффективный и истинный параметры растворимости полимера [12], мы оценили значения плотности энергии когезии образцов ПС в зависимости от их предыстории.

Проведенное исследование показывает возможность использования энергетических характеристик поверхности для определения плотности и параметров растворимости полимеров, в том

числе тонких пленок, защитных покрытий, активных слоев асимметричных мембран и других материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Adamson A.W. Physical Chemistry of Surfaces. New York; Toronto; Singapore: Wiley, 1990. P. 323.
- Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. С. 343.
- Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. С. 260.
- Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. М.: Мир, 1991. С. 484.
- Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. С. 304.
- Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 283.
- Круль Л.П. Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов. Минск: Университетское, 1986. С. 238.
- Owens D.K., Wendt R.S. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. № 8. P. 1741.
- Fowkes F.M. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 10. P. 2538.
- Чалых А.Е., Рубцов А.Е., Алиев А.Д. Электронно-зондовый микроанализ в исследовании полимеров. М.: Наука, 1990. С. 192.
- Привалко В.П. Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 2. С. 216.
- Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 96.
- Сидорович А.В., Кувшинский Е.В. // Релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бартенева Г.М., Зеленева Ю.В., Л.: Химия, 1972. С. 63.
- Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. С. 192.
- Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 533.
- Кобеко П.П. Аморфные вещества. Л.: Изд-во АН СССР, 1952. С. 431.
- Третинников О.Н., Жбанков Р.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 30. № 4. С. 259.
- Жбанков Р.Г., Третинников О.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 146.
- Семенович Г.М., Хромова Т.С. Справочник по физической химии полимеров. ИК- и ЯМР-спектроскопия полимеров. Киев: Наукова думка, 1985. Т. 3. С. 48.
- Wu S. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 2. P. 63.

The Effect of Thermal History on the Surface Energy Characteristics of Polystyrene

A. E. Chalykh and V. B. Busygin

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia

Abstract—The surface energy was estimated for PS samples prepared from solutions and melts under various quenching and annealing regimes. When polymer melts were cooled at high cooling rates ($v > 50$ K/s), the surface energy characteristics of PS samples were shown to be identical to those of polymer melt. At $v < 50$ K/min, all samples were characterized by quite similar values of surface energy, which were close to those of the test samples at temperatures near the glass transition temperature. The samples prepared from solutions were characterized by anomalously low values of surface energy. Coefficients of the McLeod equation relating the surface energy of PS to the density of polymer were estimated. Surface energy characteristics may be invoked to estimate solubility parameters for polymers.