

УДК 541(64+183.6)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ И ЖИДКОСТЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕСТОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОЛИМЕРОВ¹

© 1999 г. А. Е. Чалых, В. Б. Бусыгин, В. Ю. Степаненко

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

Поступила в редакцию 12.01.99 г.
Принята в печать 30.06.99 г.

Предложен метод определения поверхностного натяжения, его дисперсионной и полярной составляющих для низкомолекулярных и олигомерных веществ с использованием тестовых низкоэнергетических поверхностей твердых тел, в частности полимеров.

Экспериментальная база для определения поверхностного натяжения жидкостей достаточно разнообразна [1–4]. Существенно более ограничен арсенал способов определения дисперсионной γ_d и полярной γ_p составляющих поверхностного натяжения γ , которые традиционно используются при анализе структуры поверхностных слоев олигомеров, мономеров, пластификаторов, отвердителей, полимер-мономерных и олигомер-полимерных композиций [4–6].

Обычно для этой цели используется методика, основанная на измерении межфазного натяжения γ_{12} на границе двух несмешивающихся жидкостей "a" и "b" с последующим расчетом составляющих поверхностной энергии по уравнению Оуэнса и Венданта [7, 8]

$$\gamma_{12} = ((\gamma_d^a)^{1/2} - (\gamma_d^b)^{1/2})^2 + ((\gamma_p^a)^{1/2} - (\gamma_p^b)^{1/2})^2, \quad (1)$$

где γ_d^a , γ_d^b – дисперсионные, а γ_p^a , γ_p^b – полярные составляющие фаз "a" и "b" соответственно.

Выражение (1), записанное в виде

$$0.5\gamma(1 + \cos\alpha) = (\gamma_d^s)^{1/2}(\gamma_d)^{1/2} + (\gamma_p^s)^{1/2}(\gamma_p)^{1/2}, \quad (2)$$

используется и для определения γ_d^s , γ_p^s и γ твердых тел, в том числе полимеров, на основании измеренных краевых углов смачивания α их по-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33465).

верхности каплями тестовых жидкостей с известными γ_d , γ_p и γ .

Цель настоящей работы – разработка методики определения поверхностного натяжения, его дисперсионных и полярных составляющих, низкомолекулярных жидкостей, пластификаторов, олигомеров, находящихся в вязкотекучем состоянии, с использованием твердых тел в качестве тест-объектов.

Путем простых алгебраических преобразований выражение (2) можно привести к виду

$$0.5(1 + \cos\alpha)/(\gamma_d^s)^{1/2} = A + B(\gamma_p^s/\gamma_d^s)^{1/2}, \quad (3)$$

где $A = (\gamma_d)^{1/2}/\gamma$ и $B = (\gamma_p)^{1/2}/\gamma$.

Очевидно, что в координатах $0.5(1 + \cos\alpha)/(\gamma_d^s)^{1/2} - (\gamma_p^s/\gamma_d^s)^{1/2}$ эта зависимость может быть представлена как прямая, параметры которой связаны с поверхностным натяжением исследуемой жидкости соотношениями

$$\gamma = 1/(A^2 + B^2) \quad (4)$$

$$\gamma_d = A^2/(A^2 + B^2)^2 \quad (5)$$

$$\gamma_p = B^2/(A^2 + B^2)^2 \quad (6)$$

Первичными величинами, на которых основан предлагаемый подход, являются характеристики поверхности твердых тел, используемых в качестве тестовых объектов – γ_p^s , γ_d^s , γ .

Таблица 1. Характеристики тестовых полимеров

Полимер	T_c , К	T_{pl} , К	γ	γ_d	γ_p
ПТФЭ	150	600	19.1	18.6	0.5
ПЭ	148	414	32.4	31.1	1.1
ПС	373	—	40.6	38.4	2.2
ПММА	378	—	40.2	35.9	4.3
ПЭТФ	343	538	45.1	41.8	3.3
ПА-6	375	523	41.4	33.6	7.8
ПВДФ	227	444	30.3	23.2	7.1

Некоторые публикации [8–10] свидетельствуют, что энергетические характеристики поверхности высокомолекулярных соединений зависят не только от их химического строения, ММ или состава, но и от структуры приповерхностного слоя, которая определяется в том числе и термической предысторией образца. Так, в зависимости от режимов формирования γ для ПС изменяется от 28 до 46.5 мДж/м², для ПЭ – от 36.2 до 49.6 мДж/м², эпоксидных олигомеров с 36.0 до 48.4 мДж/м² [8–11]. Это обстоятельство приводит к необходимости осторожного использования литературных справочных данных по поверхностной энергии высокомолекулярных соединений и к требованию обязательной предварительной проверки энергетических

характеристик поверхности образцов непосредственно перед проведением исследований.

Наиболее полно указанным ранее требованиям отвечают высокомолекулярные соединения, находящиеся в условиях эксперимента в стеклообразном или кристаллическом состояниях. В табл. 1 приведены некоторые физико-химические характеристики полимеров, которые, как нам представляется, могут быть использованы в качестве тестов при определении поверхностного натяжения жидкостей, в том числе мономеров, олигомеров, пластификаторов, отвердителей и т.п. Установить универсальный набор тест-поверхностей, пригодных для исследования всех жидких веществ, в настоящее время не представляется возможным, и в каждом конкретном случае необходимо выбирать свою серию полимеров, количество которых не должно быть меньше пяти.

Экспериментальное оформление метода традиционно. Установка состоит из термостатируемой ячейки, сделанной из прозрачного материала, микроширица, позволяющего наносить капли исследуемой жидкости на тест-поверхность и горизонтального микроскопа с гoniометрической приставкой для измерения краевого угла смачивания. Абсолютная ошибка при определении краевого угла смачивания составляла не более 1 градуса [3]. Методика проведения измерений состояла в следующем. Для выбранных в качестве тестовых полимеров по традиционной методике с использованием ранее охарактеризованных жидкостей [4] определяли конкретные значения γ_p^s , γ_d^s , γ^s , а затем уже на охарактеризованных таким образом образцах анализировали краевые углы смачивания новых, ранее не исследованных жидкостей.

На рис. 1 показаны зависимости краевых углов смачивания различными жидкостями поверхности полимеров от их энергетических характеристик в координатах уравнения (3). Можно видеть, что во всех случаях зависимость имеет прямолинейный характер, как и следует из предложенной модели. Коэффициент корреляции зависимости ~0.995, что позволяет с высокой точностью получать значения поверхностного натяжения и его составляющих.

В табл. 2 приведены значения γ , γ_d , γ_p ряда низкомолекулярных веществ, определенных в рамках предлагаемого подхода. Для некоторых веществ они сопоставлены со справочными [12]. Можно видеть, что отклонения между этими данными достаточно малы и не превышают допустимых величин. В табл. 3 приведены впервые

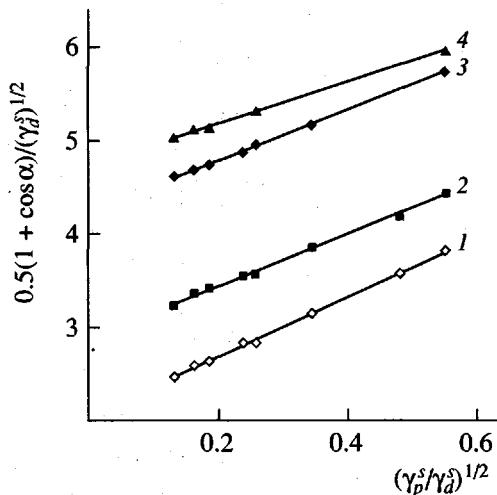


Рис. 1. Связь между энергетическими характеристиками поверхности твердых тел и их краевым углом смачивания водой (1), глицерином (2), нитрометаном (3) и бензиловым спиртом (4).

Таблица 2. Поверхностное натяжение жидкостей ($\text{мДж}/\text{м}^2$)

Вещество	γ	γ_d	γ_p	γ	γ_d	γ_p
	эксперимент			данные работ [4, 11]		
Бензиловый спирт	39.8	28.4	11.4	40.0	28.6	11.4
Бензол	28.4	26.7	1.7	28.4	26.7	1.7
Вода	71.2	21.3	49.9	72.2	22.0	50.2
Глицерин	63.8	34.1	29.7	64.0	34.0	30.0
Диiodметан	50.6	48.4	2.2	50.8	48.5	2.3
ДМСО	43.4	34.4	9.00	43.6	34.9	8.7
ДМФА	37.2	32.4	4.8	37.3	32.4	4.9
Додекан	25.4	25.4	0.0	25.4	25.4	0.0
1-Нитрометан	36.8	30.3	6.6	36.8	29.8	7.0
<i>n</i> -Октанол	27.7	21.1	6.1	27.6	21.3	6.3
Трикрезилфосфат	40.6	35.9	4.7	40.7	36.2	4.5
Толуол	28.3	25.9	2.4	28.4	26.1	2.3
Этиленгликоль	47.9	28.4	19.5	48.3	29.3	19.0

Таблица 3. Поверхностное натяжение ($\text{мДж}/\text{м}^2$) олигомеров и отвердителей ($T = 25^\circ\text{C}$)

Вещество	γ	γ_d	γ_p
Диглицидиловый эфир бисфенола А	53.5	28.9	24.6
Эпоксидный олигомер ЭД-20	55.7	25.4	30.3
Эпоксидный олигомер ЭД-22 ВС	55.4	25.6	29.8
Эпоксидный олигомер Э-40	39.2	24.0	15.2
Полиэтиленполиамин	40.7	31.7	9.7
Триэтилентетрамин	44.8	32.0	12.8
Диэтилентриамин	40.6	30.0	10.6
Метафенилендиамин	43.6	33.0	10.7
N,N'-Бис-(октил-2)-1,4-фенилендиамин*	38.6	29.0	9.6
4-(Октил-2)-дифениламин*	37.7	27.8	9.9
4-(4-Метилгексил-2)-аминодифениламин*	38.0	27.9	10.1

* Стабилизаторы типа Ирганокс.

измеренные предложенным методом поверхностные энергии и ее полярные и дисперсионные составляющие ряда отвердителей, эпоксидных олигомеров и стабилизаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: МГУ, 1982. С. 36.
- Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. С. 232.
- Пугачевич П.П., Бегляров Э.М., Лавыгин И.А. Поверхностные явления в полимерах. М.: Химия, 1982. С. 200.
- Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. Наука и технология. М.: Мир, 1991. С. 484.
- Fowkes F.M. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 2538.
- Fowkes F.M. // Ind. Eng. Chem. 1964. V. 56. P. 40.

7. Owens D.K., Wendt R.C. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1969. V. 13. P. 1740.
8. Третинников О.Н., Жбанков А.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 4. С. 259.
9. Чалых А.Е., Бусыгин В.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 11. С. 1917.
10. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 414.
11. Степаненко В.Ю., Чалых А.Е. // Структура и динамика молекулярных систем. Йошкар-Ола: Марийский гос. техн. ун-т, 1998. Т. 2. С. 95.
12. Panzer J. // *J. Colloid Inter. Sci.* 1973. V. 44. № 1. P. 142.

Determination of Surface Tension of Oligomers and Liquids Using Test Polymer Surfaces

A. E. Chalykh, V. B. Busygin, and V. Yu. Stepanenko

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

Abstract—The method for determining surface tension and its dispersion and polar components was proposed for low-molecular-mass and oligomeric compounds using test low-energy surfaces of solids, in particular polymers.