

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 539.199 : 541.6

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСПЛАВОВ ОЛИГОМЕРОВ

*В.С. Копытин, старший преподаватель, В.М. Комаров, профессор,
*А.Н. Трофимов, аспирант, *И.Д. Симонов-Емельянов, профессор
кафедра Информационных технологий*

**кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: komarov@mitht.ru*

Исследовано влияние молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР) на поверхностное натяжение олигомеров. В качестве модельных систем использовали узкие фракции полиэтиленгликолей в интервале молекулярных масс от 300 до 40000 и их двойные и тройные смеси разного состава. Полученные данные доказывают возможность регулирования поверхностного натяжения олигомеров и полимеров путем варьирования ММ и ММР. Показано, что стабильность поверхностного натяжения и поведения системы возрастают с расширением ММР олигомеров.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, олигомер, макромолекула

Одним из наименее изученных вопросов в физике и химии олигомеров (полимеров) является влияние молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР) на поведение и свойства макромолекул в жидком (расплаве, растворе) и твердом (блоке) состоянии.

При создании полимерных композиционных материалов (ПКМ) и пропитки волокнистых армирующих наполнителей олигомерными связующими существенное влияние на формирование границы раздела фаз, смачивание и растекание, монолитность и пористость ПКМ оказывает поверхностная энергия (натяжение) жидкого компонента. В научно-технической литературе данные о зависимостях поверхностных свойств олигомеров от ММ и ММР практически отсутствуют. Однако понятно, что энтропия смешения в таких системах в ряде случаев может оказывать влияние на поверхностные свойства макромолекулярных систем. Это подтверждают имеющиеся в литературе зависимости поверхностного натяжения от молекулярной массы для одного и того же ряда полимергомологов, при этом данные, полученные различными авторами существенно различаются [1–3]. Одной из возможных причин таких различий может быть разное молекулярно-массовое распределение исследованных образцов полимергомологов. К сожалению характеристики ММР и данные по полидисперсности исследованных систем в работах практически не приводятся.

В настоящей работе исследовано влияние, как ММ, так и ММР на поверхностное

натяжение расплавов олигомеров.

В качестве объекта была выбрана модельная система – полиэтиленгликоль (ПЭГ) с узким ММР ($\bar{M}_w / \bar{M}_n \leq 1.08$) в широкой области ММ от 300 до 40000. Такой выбор обусловлен, во-первых, тем, что полиэтиленгликоль является одним из наиболее простых и хорошо изученных линейных олигомергомологов с повторяющимся звеном (-CH₂-CH₂-O-), с двумя концевыми -ОН группами (функциональность близка к 2), у которых практически не наблюдаются неоднородности в химическом строении цепи. Следовательно, при изучении зависимости поверхностного натяжения (γ) олигомергомологов от ММ и ММР можно свести к минимуму влияние на поверхностное натяжение многих факторов, не связанных с длиной макромолекул.

Объекты и методы исследования

Полиэтиленгликоли очищали пересадением гептаном из бензольных растворов с последующей сушкой в вакууме 0.1 Па в течение 3–5 суток.

Для изучения влияния ММ и ММР на поверхностное натяжение и удельный объем олигомеров (полимеров) готовили двойные и тройные смеси ПЭГ из узких фракций заданного состава. Одним из компонентов двойной смеси был ПЭГ-300, а вторым компонентом полиэтиленгликоли с молекулярными массами 4000, 6000, 15000, 20000 и 40000. Массовую долю (x) ПЭГ-300 в смеси со среднечисленной молекулярной массой, равной M_n , рассчитывали по формуле [4]:

$$x = \frac{M_1 M_2 - M_n}{M_n M_2 - M_1}, \quad (1)$$

где M_1 и M_2 – среднечисленные молекулярные массы узких фракций с $M_n = 300$ и с $M_n = 4000, 6000, 15000, 20000$ и 40000 , соответственно.

Тройные смеси готовили добавлением в двойную смесь узкой фракции со среднечисловой молекулярной массой, равной M_n двойной смеси.

Среднечисленную молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение как узких фракций ПЭГ, так и всех изученных смесей определяли методом гель-проникающей хроматографии. В пределах экспериментальной ошибки характеристики молекулярно-массового распределения полученных смесей были равны рассчитанным теоретическим значениям.

Для определения поверхностного натяжения γ расплавов ПЭГ использовали метод лежащей капли. Этот метод является одним из самых простых и надежных для определения γ высоковязких жидкостей, в том числе жидких олигомеров и расплавов полимеров.

Поверхностное натяжение обычно рассчитывают по формуле [5]:

$$\gamma = \frac{d_3 g \Delta \rho}{H}, \quad (2)$$

где $\Delta \rho$ – разность плотностей жидкости и окружающей ее среды; H – функция (d_3/h_3); d_3 – экваториальный диаметр капли; h_3 – высота от вершины лежащей капли до ее экваториальной плоскости, g – постоянная силы тяжести.

Отметим, что если d_3 можно легко измерить с малой погрешностью, то определение h_3 с высокой точностью связано со значительными методическими трудностями.

Для определения поверхностного натяжения расплавов ПЭГ был использован один из наиболее усовершенствованных вариантов метода лежащей капли [5], позволяющий избежать трудности с определением h_3 , в котором измеряют параметры с высокой точностью: экваториальный диаметр капли и ее диаметр d_n на разных высотах $h_n = n d_3$. В работе использовали рассчитанные табличные данные по зависимостям d_3/a (где $a^2 = \gamma/\Delta \rho$ – капиллярная постоянная) от d_n/d_3 для значений $n = 0.05; 0.10; 0.15, 0.20$. Из экспериментально полученных значений d_n/d_3 находили по данным таблицы значение d_3/a и определяли величину a , затем и γ олигомера. Выбранный вариант метода лежащей капли позволяет также контролировать симмет-

ричность капли и ее форму. Для симметричной капли величина d_3/a , полученная при различных значениях n , должна оставаться практически постоянной, так как несимметричность формы капли приводит к значительным погрешностям в определении поверхностного натяжения. Относительная погрешность при определении поверхностного натяжения не превышала 0.1%.

Для обеспечения постоянства массы, формы и симметричности капли осуществляли ее принудительное формирование с экваториальным диаметром на специальной подложке из латуни [7]. Изготовленные подложки позволяли формировать капли с экваториальным диаметром от 4 до 30 мм. Как ранее нами было установлено, наиболее точные значения поверхностного натяжения можно получить на каплях с диаметром, равным ≈ 11 мм [8].

Подложку с нанесенной на нее каплей помещали в термостатируемую кювету с прозрачными плоскопараллельными окнами, что позволяет проводить измерения γ в области температур от комнатной до 200°C. Температуру внутри кюветы поддерживали с точностью до 0.5°C.

Все измерения поверхностного натяжения проводили на границе раздела с воздухом при температурах от 60 до 140°C. Нижняя температура выбрана на 4°C больше температуры плавления образцов ПЭГ с наибольшей молекулярной массой (40000), а верхняя была на 40°C ниже температуры деструкции ПЭГ в воздухе.

Для исключения деструкции полимера и установления равновесия в системе все измерения γ осуществляли после выдержки образцов в течение 1 часа при заданной температуре, как в режиме охлаждения, так и нагревания. Полученные результаты при двух- и трехкратном цикле нагревание-охлаждение с высокой точностью ложатся на зависимость γ от температуры, что доказывает равновесность полученных значений поверхностного натяжения и служит свидетельством отсутствия химических реакций деструкции в системе. Отсутствие деструкции контролировали также методами ГПХ и ИК-спектроскопией образцов полиэтиленгликолей после проведения эксперимента при разных температурах и временах нагрева. Отклонений в ММР и ИК-спектрах ПЭГ при этом не наблюдали.

Результаты и обсуждение

В интервале температур 60–140°C поверхностное натяжение для всех образцов с ММ от 300 до 40000 практически линейно умень-

шается с повышением температуры [9].

Изотермы поверхностного натяжения от молекулярной массы имеют немонотонный характер. Кроме известного минимума при $MM=3000$ [10], появляется минимум в области коротких цепей с $MM=400$ и максимум при $MM=1500$ (рис. 1).

Такое изменение поверхностного натяжения ПЭГ в зависимости от MM и MMR может быть связано с влиянием различных факторов: ассоциацией молекул, наличием концевых групп и конформационных переходов, ориентацией молекул на границе раздела фаз и изменением молекулярной упаковки и подвижности.

Так, минимум в области малых молекулярных масс (400) можно объяснить двумя причинами. С одной стороны, уменьшением вклада в свободную поверхностную энергию концевых групп, энергия которых на 16.7 кДж/моль групп больше, чем энергия групп основной части молекулы ПЭГ, а с другой стороны, увеличением свободной энергии в результате ассоциации макроцепей в этой области MM . Известно [11], что для ПЭГ в области $MM=400$ возможен переход цепей из «преимущественной» конформации 2_1 в конформацию 7_2 при увеличении длины цепи. Энергия конформационного перехода для ПЭГ, рассчитанная из экспериментальных зависимостей поверхностного натяжения от MM при различных температурах с учетом вклада концевых групп в свободную поверхностную энергию, оказалась равной 2.5 кДж/моль повторяющихся звеньев ПЭГ, что хорошо согласуется с литературными данными (2.1 ± 1.2 кДж/моль) [9].

Максимум поверхностного натяжения ПЭГ в области $MM=1500$, по-видимому, обусловлен ассоциацией макромолекул. Согласно данным работы [12] в этой области MM достигается максимум свободной энергии ассоциации, которая при дальнейшем увеличении молекулярной массы монотонно снижается. Подобный характер изменения свободной энергии при ассоциации в сочетании с увеличением свободной поверхностной энергии, обусловленным возрастанием плотности молекулярной упаковки (уменьшение объема, занимаемого повторяющимся звеном ПЭГ), что может объяснить второй минимум в области $MM=3000$. Кроме того, этот минимум может быть связан с переориентацией ПЭГ относительно поверхности раздела, когда цепь, находящаяся в объеме в виде «щеточки» переориентируется параллельно поверхности раздела при увеличении молекулярной массы. При этом цепь занимает

на поверхности большую площадь, что приводит к уменьшению поверхностной плотности, и, как следствие, к снижению свободной поверхностной энергии. При некотором значении MM цепь полностью ориентируется параллельно поверхности раздела фаз, и при этом поверхностная плотность и, следовательно, вклад в свободную поверхностную энергию, обусловленный плотностью поверхностной упаковки, будет минимальным. С дальнейшим ростом молекулярной массы поверхностная плотность должна возрастать, при этом ориентация макромолекул относительно поверхности раздела будет оставаться неизменной, что должно привести к монотонно возрастающей зависимости γ от MM с увеличением молекулярной массы.

О разрыхлении упаковки цепей ПЭГ в области $MM=3000$ свидетельствует максимальная величина температурного коэффициента поверхностного натяжения, характеризующего поверхностную энтропию, а также максимальная для узких фракций интенсивность спектров люминесценции [9], которая обусловлена большей подвижностью макромолекул образцов ПЭГ в этой области молекулярных масс. Дальнейшее монотонное увеличение γ и уменьшение его температурного коэффициента с ростом MM выше 3000 качественно не отличаются от подобных зависимостей с пределом при бесконечно большой молекулярной массе для других полимергомологов, которые имеются в литературе [13–15].

Для исследования влияния MMR на поверхностное натяжение использовали двойные и тройные смеси ПЭГ. Одним из компонентов двойной смеси был ПЭГ с $MM=300$, а вторым – с молекулярными массами 4000, 6000, 15000, 20000 и 40000. Для узких фракций ПЭГ с такими MM не происходит конформационных изменений, практически одинакова свободная энергия ассоциации, что позволяет ограничить влияние этих факторов на поверхностное натяжение. Зависимость поверхностного натяжения от температуры для двойных смесей в температурном интервале 60 – 140°C были, как и для узких фракций ПЭГ, практически линейны.

На рис. 1 представлены изотермы зависимости ПН от MM для смеси ПЭГ-300 + ПЭГ-40000. Установлено, что поверхностное натяжение и его температурный коэффициент для двойных смесей не является аддитивной величиной исходных ПЭГ с различной MM . Имеются смеси, для которых поверхностное натяжение меньше γ исходных компонентов

смеси ($M_n=4000$), и области, где поверхностное натяжение больше исходных компонентов (например, $M_n=600$).

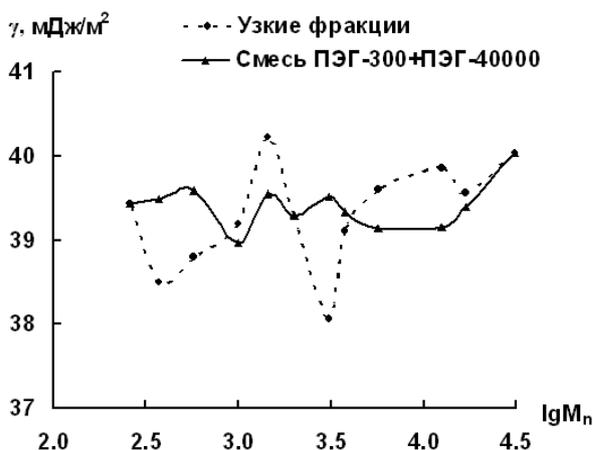


Рис. 1.

По-видимому, это связано с тем то, что фракционный состав смеси в объеме и на поверхности может различаться. Таким образом, зависимость поверхностного натяжения от молекулярной массы в значительной степени определяется ММР и температурой. Этот вывод хорошо подтверждается данными представленными на рис. 2, где приведены изотермы зависимости поверхностного натяжения смесей полиэтиленгликолей от ММР при постоянной молекулярной массе равной 1000.

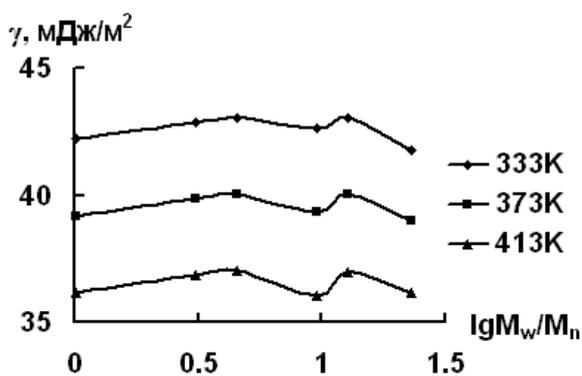


Рис. 2.

Данные полученные с помощью микрокалориметра показали, что вклад энтальпийной составляющей ($0.034-0.036$ Дж/м²) в поверхностное натяжение практически постоянен как для двойных смесей, так и для узких фракций ПЭГ, и не зависит от температуры и от молекулярной массы. Следовательно, изменение свободной поверхностной энергии при смешении ПЭГ с различной молекулярной массой в основном связан с изменением энтропии при смешении молекул одной химической природы различающихся размерами. Этот вывод подтверж-

дается большими значениями температурных коэффициентов γ для двойных смесей ПЭГ, а также резким увеличением (в 10–20 раз) интенсивности спектров люминесценции смесей по сравнению с узкими фракциями [16].

Для смесей, составленных из трех узких фракций ПЭГ путем добавления в двойную смесь третьего компонента с молекулярной массой, равной ММ смеси, зависимость γ от температуры практически не отличается от аналогичных данных по γ для узких фракций с той же ММ [16] и не зависит от ММР во всем изученном температурном интервале (рис. 3). Такой характер зависимости γ от молекулярно-массового распределения для тройных смесей позволяет предположить, что на поверхности раздела в этом случае присутствует, в основном, третий компонент с молекулярной массой, равной ММ двойной смеси.

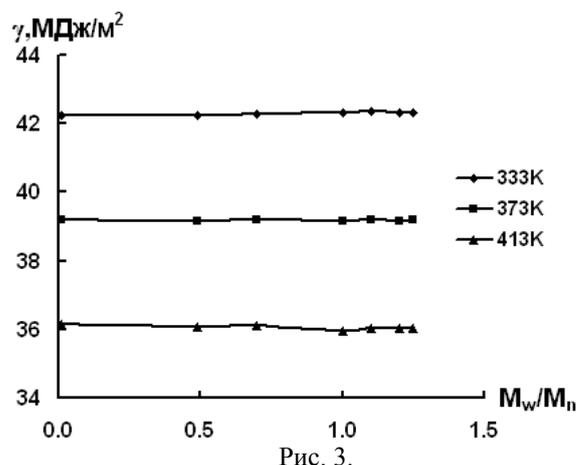


Рис. 3.

Следовательно, γ определяется молекулярным составом (ММР) смеси на поверхности, а не в объеме. Поверхностную активность компонента с молекулярной массой, равной ММ двойной смеси, по-видимому, определяет энтропийный вклад в свободную поверхностную энергию. Энтропийный вклад в свободную энергию, как известно [17], тем больше, чем больше различие в размерах компонентов смеси. При этом энтропийный вклад в свободную энергию образования системы из макромолекул, расположенных на поверхности раздела, значительно меньше энтропийного вклада молекул, расположенных в объеме, что связано с уменьшением размерности поверхности раздела по сравнению с объемом (переход от 3-х мерной системы к 2-х мерной [18]) и вызванному этим уменьшением степеней свободы, а следовательно, комбинаторной энтропии смешения.

Для максимального выигрыша в энтропии всей системы, и, следовательно, достижения минимума свободной энергии, повышения устойчивости и стабильности всей системы, предпочтительно, чтобы на поверхности находился компонент со средней ММ, а в объеме компоненты с наиболее различающимися молекулярными массами. Следовательно, стабильная система может быть образована только при наличии смеси макро-

молекул с разной молекулярной массой.

Таким образом, для создания полимерных систем со стабильными и устойчивыми характеристиками необходимо направленно регулировать значениями их ММ и ММР. Сейчас это направление получило свое подтверждение и развитие при синтезе, так называемых, бимодальных полимерных систем, имеющих бимодальное распределение ММ, например полиэтилен марки ПЭ-80 и ПЭ-100.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Edwards, H. Surface tension of liquid polyisobutylenes. / H. Edwards // *J. Appl. Polymer Sci.* – 1968. – Vol.12, № 10. – P. 2213–2224.
2. Le Grand, D. G. The molecular weight dependence of polymer surface tension. / D. G. Le Grand, G. L. Gaines, Jr // *J. Colloid Interface Sci.* – 1969. – Vol. 31, № 2. – P. 162–167.
3. Wu, S. Surface and interfacial tensions of polymer melts. 1. Polyethylene, polyisobutylene, and polyvinylacetate / S. Wu // *J. Colloid Interface Sci.* – 1969. – Vol. 31, № 2. – P. 153–161.
4. Кусаков, М. М. Об измерении поверхностного натяжения жидкостей по размерам лежащей капли / М. М. Кусаков, А. Ю. Кошевич // *Журн. физ. химии.* – 1953. – Т. 27, № 10. – С. 1887–1890.
5. Тенфорд, Ч. Физическая химия полимеров / Ч. Тенфорд – М. : Химия, 1965. – 516 с.
6. Расчет поверхностного натяжения жидкости по форме лежащей капли / Д. В. Хангадзе [и др.] // *Журн. физ. химии.* – 1970. – Т. 44, № 11. – С. 2910–2911.
7. Ниженко, В. И. Применение метода лежащей капли для определения поверхностной энергии и плотности жидкостей, смачивающих материал подложки / В. И. Ниженко, В. Н. Еременко, Л. И. Скляренко // *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах.* – Нальчик, 1965. – С. 211–215.
8. Комаров, В. М. Зависимость поверхностного натяжения олигомеров от размеров системы / В. М. Комаров, В. С. Копытин, В. Ф. Корнюшко // *Метастабильные состояния и фазовые переходы. Вып.4.* – Екатеринбург, 2000. – С. 101–104.
9. Копытин, В. С. Особенности поведения цепных молекул конечной длины на поверхности раздела двух фаз : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.19 / Копытин Вячеслав Семенович. – М., 1987. – 24 с.
10. Липатов, Ю. С. Особенности физико-химических свойств олигомерных систем / Ю. С. Липатов // *1 Всесоюз. конф. по химии и физико-химии полимеризационно-способных олигомеров : докл. конф., Черноголовка, Россия, 1977 – Черноголовка, 1977.* – С. 59–86.
11. Вундерлих, Б. Физика макромолекул. Т. 2. / Б. Вундерлих. – М. : Мир, 1979. – 376 с.
12. Коломеер, М. Г. Изучение межцепных взаимодействий макромолекул : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 – М., 1978. – 24 с.
13. Siow, K. S. The prediction of surface tension of liquid polymers / K. S. Siow, D. Patterson // *Macromolecules.* – 1971. – Vol. 4, № 1. – P. 26–30.
14. Dettre, R., H. Concerning the surface and temperature coefficient of surface tension of polytetrafluoroethylene. / R. H. Dettre, R. E. Johnson, Jr // *J. Phys. Chem.* – 1967. – Vol. 71, № 5. – P. 1529–1531.
15. Dettre, R. H. Surface tensions of perfluoroalkanes and polytetrafluoroethylene / R. H. Dettre, R. E. Johnson Jr // *J. Colloid Interface Sci.* – 1969. – Vol. 31, № 4. – P. 568–569.
16. Комаров, В. М. Направленное регулирование свойств олигомеров и композиций на их основе с помощью системного анализа конформационных характеристик макромолекул и дисперсности наполнителя : автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук : 02.00.04 / Комаров Владимир Михайлович. – М., 2004. – 48 с.
17. Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. – Новосибирск : Наука, Сибирское отделение, 1966. – 510 с.
18. Де Жен, П. Идеи «скейлинга» в физике полимеров / П. Де Жен. – М. : Мир, 1982. – 368 с.