

А.Н. Матвиенко,
Ю.П. Мирошников

ИЗМЕРЕНИЕ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ В РАСПЛАВАХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.12.012.5

Рассмотрены конструкция прибора и основные методики, использующиеся при измерении поверхностного и межфазного натяжения в высоковязких расплавах полимеров. В основу метода положена теория вращающейся капли Воннегута. Измеренные значения поверхностного и межфазного натяжения для нескольких полимерных систем хорошо коррелировали с соответствующими литературными данными. Относительная погрешность измерений находилась в интервале 2 – 8%.

Гетерогенные смеси полимеров обладают основными признаками коллоидных систем, морфология и свойства которых в существенной мере определяются взаимодействием компонентов на границе раздела фаз. Одной из объективных характеристик, отражающих интенсивность межфазного взаимодействия, является межфазное натяжение σ_{12} , определяющее толщину переходного слоя и величину межфазной адгезии. На основе значений σ_{12} можно прогнозировать фазовую структуру смесей полимеров [1, 2] и конечные свойства изделий на их основе.

Известные методы измерения межфазного натяжения [3] разработаны в основном для жидких (низковязких) низкомолекулярных систем и предполагают использование достаточно сложных методик и квалифицированных исполнителей. Большая часть этих методов не может быть простыми средствами адаптирована к расплавам смесей полимеров. В таких высоковязких системах время установления равновесия между фазами очень велико, что приводит к деградации полимеров при повышенных температурах и искажению результатов измерения. Это, вероятно, является главной причиной того, что в современных монографиях и справочниках [4-6] приведены значения σ_{12} для очень небольшого числа полимерных пар. Но даже эти данные часто должны корректироваться, так как промышленные

полимеры разных производителей содержат добавки различной природы, влияющие на межфазное натяжение. В связи со сказанным возникает необходимость в разработке доступного и надежного метода измерения межфазного натяжения в расплавах полимеров.

Для жидких систем известен надежный, точный и довольно простой методически способ измерения поверхностных и межфазных натяжений (метод вращающейся капли Воннегута) [7, 8], который при соответствующем конструктивном воплощении, можно использовать для измерения величин σ_{12} в расплавах полимеров при температурах до 300°C.

В настоящей работе приведено краткое описание конструкции и результатов испытания прибора для измерения межфазных и поверхностных натяжений жидкостей в интервале температур 20 – 300°C, основанного на принципе Воннегута.

Теоретические основы метода

В основе методики лежит теория Воннегута вращающейся капли [3, 7-9]. Если каплю более легкой фазы 2 с плотностью ρ_2 поместить в среду более плотной жидкости 1 с плотностью ρ_1 и вращать эту систему с угловой скоростью ω , то капля вытягивается вдоль оси вращения (рис. 1).



Рис. 1. Система координат для описания сил, действующих на каплю, вращающуюся вдоль оси x.

На каплю действуют сила внешнего давления среды:

$$f = f_o + \frac{\rho_2 \omega^2 R^2}{2} \quad (1)$$

сила внутреннего давления в капле

$$f' = f_o + \frac{2\sigma_{12}}{R_o} + \frac{\rho_1 \omega^2 R^2}{2} \quad (2)$$

и силы капиллярного давления вдоль поверхности капли (межфазного натяжения)

$$\Delta f = f' - f = \sigma_{12} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3)$$

где r_1 и r_2 – радиусы кривизны.

Записав баланс этих сил и проведя математические преобразования, Воннегут получил следующие формулы для расчета межфазного натяжения:

$$\frac{L_o}{R_o} = \frac{2 \cdot (C \cdot R_o^3 + 1)}{3 \cdot (C \cdot R_o^3)^{1/3}} \quad (4)$$

$$\sigma_{12} = \frac{(\rho_2 - \rho_1) \cdot \omega^2}{4C} \quad (5)$$

где L_o – половина длины вытянутой капли; R_o – радиус исходной сферической капли, рассчитываемый из ее объема; C – постоянная. Значения L_o/R_o при разных значениях $C \cdot R_o^3$ табулированы автором. Определив значение R_o из исходного объема капли, рассчитывают значение постоянной C из (4) и затем величину натяжения по формуле (5).

Если измерение исходного объема внутренней фазы (капли) затруднительно, используют другую формулу Воннегута, в которую входит радиус деформированной при вращении капли (цилиндра):

$$\sigma_{12} = \frac{(\rho_2 - \rho_1) \cdot \omega^2 \cdot R^3}{4} \quad (6)$$

где ω – угловая скорость вращения пробирки (рад/с); ρ_i – плотности исследуемых жидкостей; R – радиус цилиндрической части вращающейся капли.

Таким образом, измерив плотности жидкостей, скорость вращения пробирки и равновесный радиус вытянувшейся капли (цилиндра) или ее длину, рассчитывают величину межфазного (поверхностного) натяжения.

Экспериментальная часть

Схема установки для измерений межфазного натяжения приведена на рис. 2.

Главной деталью прибора (рис. 2) является цилиндрическая полая массивная латунная камера 1 с продольными прорезями для освещения, закрытыми термостойкими стеклами, снабженная тремя встроенными нагревателями 2.

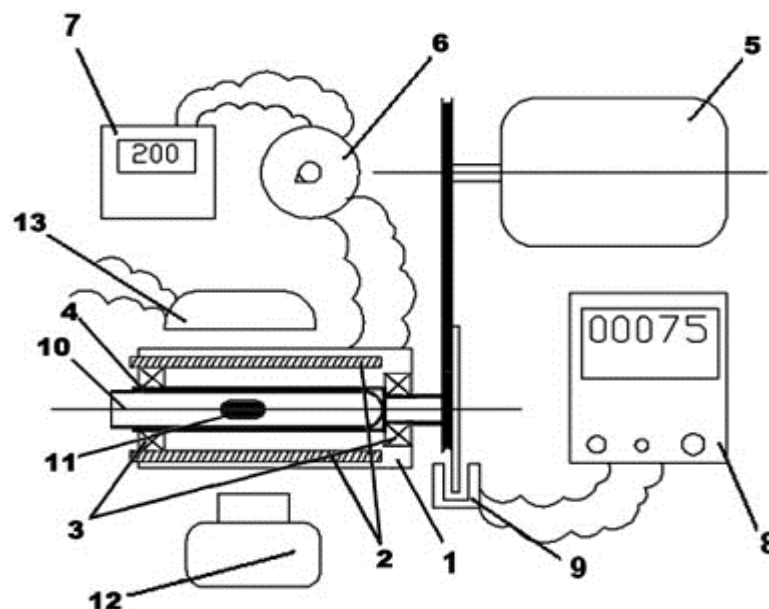


Рис. 2. Схема установки для измерения межфазных натяжений методом вращающейся капли: 1 - латунная камера со встроенными нагревателями 2 и вращающейся в подшипниках 3 полой втулкой 4; 5 - синхронный электродвигатель; 6 - ЛАТР; 7 - терморегулятор; 8 - электронный частотомер; 9 - датчик числа оборотов; 10 - пробирка, заполненная средой с помещенной в нее каплей второй фазы 11; 12 - цифровая фотокамера; 13 - источник света.

В камеру запрессованы термостойкие прецизионные подшипники 3, в которых вращается тонкостенная полая латунная трубка (штулка) 4 с приводным шкивом и двумя продольными прорезями для освещения. Внутрь трубки вставляют калиброванную стеклянную пробирку 10 из молибденового стекла, заполненную исследуемыми жидкостями. Трубка с пробиркой и введенной каплей 11 приводится во вращение синхронным двигателем 5 с жесткой характеристикой, число оборотов которого постоянно и зависит только от частоты электрической сети. Напряжение на нагревателях устанавливают с помощью лабораторного автотрансформатора 6 и контролируют цифровым терморегулятором 7 с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Частоту вращения измеряют с помощью индукционного датчика 9 и частотомера 8. Освещение от источника 13 через прорези в камере и трубке позволяет фотографировать изображение вращающейся капли в пробирке и измерять ее параметры.

Обработка результатов включает копирование изображений с фотокамеры 12 на компьютер, увеличение и измерение размеров капли. Компенсацию оптических искажений при измерении радиуса капли осуществляют путем предварительного фотографирования стержня известных размеров, который помещают в пробирку, заполненную средой.

Для проверки адекватности методики сначала были измерены поверхностные и

межфазные натяжения для нескольких систем на основе низкомолекулярных жидкостей, олигомеров и жидких полимеров с низкими значениями вязкости при комнатной температуре. В данном случае заполненную более плотной жидкостью пробирку закрывали фторопластовой пробкой с отверстием, через которое удаляли избыток этой жидкости и воздух и вводили каплю более легкой фазы с помощью прецизионного микрошприца. Последний использовался также для измерения плотности жидкостей путем взвешивания известных объемов каждой из фаз.

При измерении межфазного натяжения в расплавах полимеров пользовались более сложной методикой, состоявшей из следующих этапов. Полимерные гранулы подвергали вакуумной сушке при $80 - 90^\circ\text{C}$ в течение суток для удаления следов влаги. Из гранул компонента с большей плотностью методом горячего прессования получали цилиндрические образцы диаметром чуть меньшим внутреннего диаметра пробирки. В одном торце цилиндра формовалось малое углубление цилиндрической формы, куда вкладывали выточенный на токарном станке цилиндр более легкой фазы при измерении межфазного натяжения или оставляли пустым при измерении поверхностного натяжения. Полученные полимерные заготовки вкладывали в пробирку (или трубку) так, как показано на рис. 3.

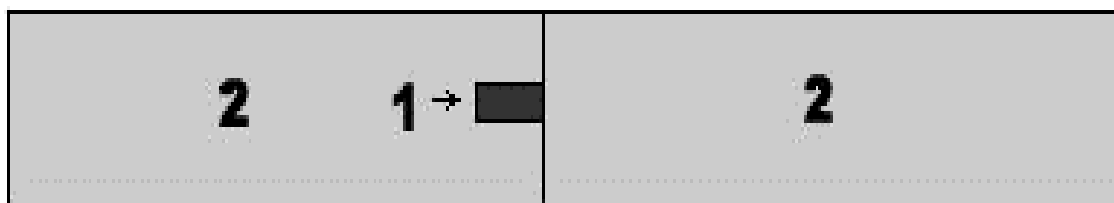


Рис. 3. Расположение компонентов во вращающейся пробирке: 1 – вставка более легкого компонента; 2 – два цилиндра более плотного полимера.

Существенные трудности встретились при попытке удаления воздуха из пробирки. Было опробовано несколько подходов, в том числе, вакуумирование расплавов, не давших положительных результатов. Приемлемым оказалось решение, названное нами условно «зонным плавлением» и состоящее в следующем. Вместо пробирки используется стеклянная трубка такой длины, чтобы один ее конец выступал за

пределы нагревательной камеры на 3 – 4 см. Цилиндры полимера помещали в трубку как показано на рис. 3, один ее конец закрывали фторопластовой пробкой и этой стороной частично вводили в нагреваемую камеру, установленную с небольшим уклоном. Обретая текучесть, компонент 1 заполнял свободное пространство, вытесняя воздух в зазоры между не расплавленной частью полимерных цилиндров и стен-

ками трубки. Трубку постепенно продвигали в камеру, обеспечивая плавление новых порций цилиндрических образцов. Периодически трубку поворачивали на 180° для предотвращения всплывания капли более легкой фазы 2 и касания ее стенки пробирки. Подобным образом удалось полностью удалить воздух из рабочей части трубки.

Затем трубку с образцом центрировали в нагревательной камере так, чтобы часть полимера на противоположных концах трубки выходила за пределы камеры. Таким образом, в рабочем режиме полимеры 1 и 2 (рис. 3) в средней части трубки, расположенной между подшипниками, находились в вязкотекучем состоянии, тогда как вне нагревательной камеры полимер 2 оставался твердым и играл роль пробок, предотвращающих попадание воздуха в рабочую зону и обеспечивающих температурную компенсацию объема полимерных фаз и стекла.

Очень важным параметром, входящим в расчетные формулы, является плотность жидкостей. Она должна быть определена с высокой точностью при температуре измерения. Как упоминалось ранее, измерение плотности жидких при комнатной температуре жидкостей не вызывает проблем. В то же время измерение плотности твердых полимеров сопряжено с рядом трудностей. Анализ известных методов измерения этого параметра [6] и возможностей их практической реализации привел к выбору следующего способа.

Несколько гранул полимера ополаскивали в вводно-спиртовой смеси, сушили в вакууме и взвешивали с точностью до четвертого знака. Медицинский шприц

общим объемом 1 мл и ценой деления 0.01 мл заполняли вводно-спиртовой смесью до определенного значения объема. Предварительно измеряли плотность смеси; она должна быть ниже плотности полимера. Взвешенную гранулу осторожно помешали в шприц, не допуская захвата воздушных пузырьков. Убедившись в отсутствии воздушных включений, выдавливали объем жидкости, замененный гранулами, до значения объема первоначального наполнения. Вытесненный объем жидкости взвешивали и, зная плотность смеси при заданной температуре, рассчитывали ее объем, который равен объему гранулы полимера. На основании полученных данных рассчитывали плотность твердого полимера. Опыты повторяли несколько раз до получения минимального разброса результатов.

Для всех исследованных в работе полимеров есть табличные данные по коэффициентам объемного расширения [10]. Обычно объем жидкости меняется линейно с температурой после определенного значения температуры, указанного в таблицах. Зная коэффициент объемного расширения, рассчитывали плотность полимера при интересующей температуре по формуле (7):

$$\rho_T = \frac{\rho_0}{1 \pm \alpha \cdot \Delta T} \quad (7)$$

где ρ_T – плотность полимера при температуре T ; ρ_0 – известная плотность; α – коэффициент объемного расширения; ΔT – разность между интересующей температурой и температурой, при которой измерена плотность.

Таблица 1. Измеренные и литературные данные по межфазному натяжению низкомолекулярных жидкостей при 25°C.

Система	Межфазное натяжение σ , мН/м		
	экспериментальное значение	Относительная погрешность, %	табличное значение [11]
Гептан-вода	51.4±1.9	3.7	51.0
Силиконовое масло-вода	26.3±1.2	4.6	26.1
Бензол-вода	35.8±1.0	2.8	35.0
Гептан-глицерин	30.6±1.0	3.3	29.6
Тетрахлорметан-вода	45.9±0.9	2.0	45.0

Результаты и их обсуждение

В работе использованы следующие материалы: полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полиизобутилен (ПИБ), полипропилен (ПП), полидиметилсилоксан (ПДМС).

В табл. 1 представлены данные измерений поверхностного и межфазного

натяжения для нескольких низкомолекулярных систем при температуре 25°C. Сравнение этих результатов с литературными данными свидетельствует о хорошей их корреляции и адекватности предлагаемого метода. В табл. 2 приведены измеренные в работе значения плотности при 25°C и некоторых других свойств исследованных промышленных полимеров.

Таблица 2. Некоторые свойства полимеров, использованных в работе.

Полимер	Плотность при 25°C, ρ , г/см ³	Коэффициент объемного расширения, $\alpha \cdot 10^3$ °C ⁻¹ [11]	Температура плавления (размягчения), °C	Температура термодеструкции, °C
ПММА	1.1869	0.500	160	>200
ПС	1.0561	0.585	150	260
ПЭНП	0.9217	0.850	110	290
ПП	0.9067	0.110	170	300
ПИБ	0.9245	0.555	90	200
ПДМС	0.9472	0.575	жидкий при 25°C	>300

Принципиальной проблемой при измерении межфазного натяжения является достижение истинного равновесия контактирующих фаз. Если для низковязких низкомолекулярных систем равновесие устанавливается достаточно быстро, то в случае высоковязких расплавов полимеров может длиться несколько десятков часов. Понятно, что столь длительное нагревание приводит к процессам термоокислительной деструкции материалов, газообразованию и искажению результатов.

Поэтому авторы [8] предложили ускоренный способ измерений, состоящий в следующем. Снимают кинетику процесса в координатах логарифм радиуса (или

длины) вытянутой капли – обратное время. Поскольку эта зависимость описывается прямой линией, то экстраполяция ее до пересечения с осью ординат ($1/t = 0$) дает равновесное значение формы капли при условиях эксперимента.

В качестве примера на рис. 4 изображены опытные кинетические зависимости формы капли для нескольких исследованных систем. Экспериментальные точки аппроксимированы прямыми с использованием метода наименьших квадратов в компьютерной программе Excel.

Расчет межфазных натяжений осуществляли по формуле Воннегута (6); результаты измерений приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты измерений поверхностных и межфазных натяжений в полимерных системах

Система	T, °C	Измеренные значения σ_{12} , мН/м	Относительная погрешность опыта, %	Литературные данные σ_{12} , мН/м	Литературный источник
ПЭНП-воздух	180	24.1±1.3	5.4	24.6; 23.7	[4,5]; [9]
ПС-воздух	200	30.7±1.7	5.5	27.8; 32.4	[4,5]; [9]
ПММА-воздух	200	30.4±0.6	2.0	27.4	[4,5]
ПП-воздух	200	28.5±0.7	2.5	29.4	[4]
ПС-ПИБ	200	4.5±0.6	13.3	–	–
ПЭНП-ПС	200	4.9±0.4	8.2	4.7	[4,5]
ПДМС-ПИБ	100	4.9±0.4	8.2	4.4	[4,5]
ПММА-ПЭНП	200	9.5±0.5	5.3	8.6; 10.0	[4,5]; [9]
ПММА-ПС	200	1.6±0.3	18.8	0.8; 1.3	[4,5]; [9]

Сравнение полученных результатов с литературными данными позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, погрешность измерений, не превышающая в среднем 10%, может считаться вполне приемлемой, учитывая сложность используемых методик и использование высоких температур. Во-вторых, измеренные значения достаточно уверенно коррелируют с соответствующими литературными данными. Следует отметить, что в цити-

рованных источниках зачастую не указываются значения погрешности опытов и способы измерения. Разумеется, полимеры, использованные в работе и литературных источниках, не могут считаться идентичными. Таким образом, можно считать, что изготовленный прибор и разработанные методики можно использовать для измерения поверхностных и межфазных натяжений в полимерных системах в широком интервале температур.

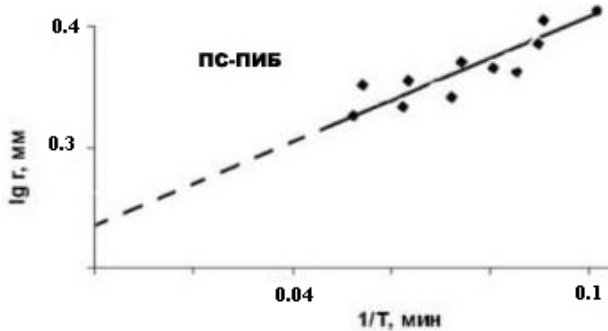


Рис. 4 Зависимость радиуса деформированной капли от времени при 200°C и частоте вращения 4800 об/мин для системы ПС-ПИБ.

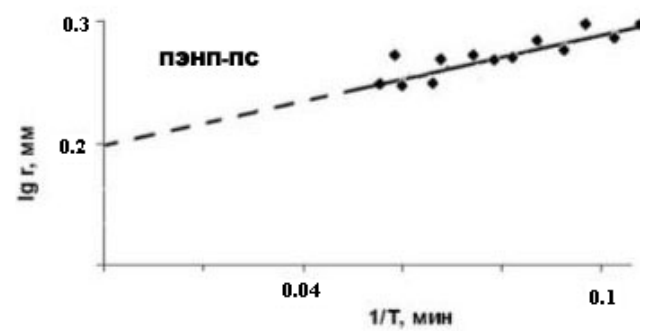


Рис. 5 Зависимость радиуса деформированной капли от времени при 200°C и частоте вращения 4800 об/мин для системы ПЭНП-ПС.

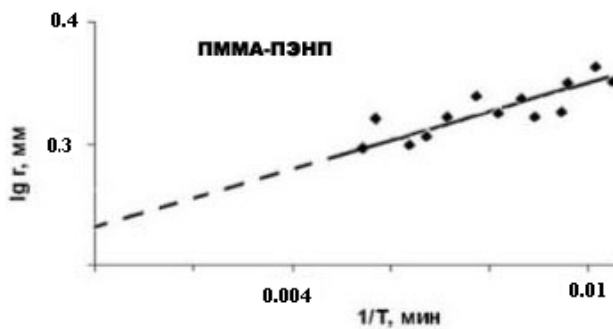


Рис. 6. Зависимость радиуса деформированной капли от времени при 200°C и частоте вращения 4800 об/мин для системы ПММА-ПЭНП.

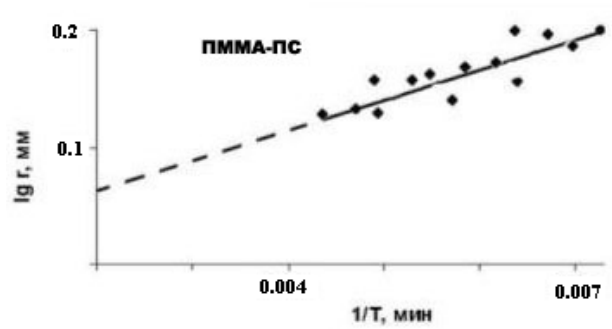


Рис. 7. Зависимость радиуса деформированной капли от времени при 200°C и частоте вращения 4800 об/мин для системы ПММА-ПС.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Полимерные смеси. /Ван Оуэн Х.. – М.: Мир, 1998. – Т. 1. – С.337-394.
2. Hobbs S.Y., Dekkers M.E.J., Watkins V.H. //Polymer. – 1988. – V.29. – P.1598-1602.
3. Пугачевич П.П., Бегляров Э.М., Лавыгин И.А.. Поверхностные явления в полимерах. – М.: Химия, 1982. – С.61-83.
4. Polymer Handbook. /Wu S. – N.Y.: Wiley, 1989. –P.VI/411-VI/434.
5. Полимерные смеси. /Бу С. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – С. 282-332.
6. Липатов Ю.С., Веселовский Д.Н., Керча Ю.Ю. и др. Справочник по физической химии полимеров. Свойства растворов и смесей полимеров. – Киев: Наукова думка, 1984. – С. 260-270.
7. Princen H.M., Zia I.Y.Z. //J. Colloid Interface Sci. – 1967. – V. 23, № 1. – P. 99-107.
8. Patterson T., Hut K.H., Grindstaff T.H. //J. Polym. Sci. – 1971. –V. 34, №10. – P. 31-43.
9. Elmendorp J. J., de Vos G. // Polym. Eng. Sci. – 1986. – V. 26, № 6. – P. 415-417.
10. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. – М.: Химия. 1976. – 416 с.
11. Кей Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. – М.: Государственное изд-во физико-математической литературы, 1962. – С.54-63.