

ЛИТЕРАТУРА

1. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. - М.: Химия, 1974, 272 с.

Ивановский научно-исследовательский институт пленочных материалов и искусственной кожи технического назначения (ИвНИИППИК), г. Иваново

Получено 27.01.97 г.

MODIFICATION OF FILM COVERINGS OF SEALING SYNTHETIC LEATHERS BY APPLICATION OF FILLERS

A.E.Altunina, N.L.Chernova, I.K.Piguta, A.A.Kolesnikov

Influence of nature and quantity of a filler on vapour permeability of polymeric films based on ethylene-propylene rubber, butyl rubber and polyvinyl chloride is investigated. The optimum content of the fillers for various polymeric systems is determined to minimize permeability of the films. Recommendations to develop compositions of polymeric coverings for sealing synthetic leathers are given.

УДК 678.01

ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ОТ РАЗМЕРА СИСТЕМЫ И ДИАМЕТРА ВОЛОКНА

Э.Ф.Вайнштейн

На примере полиэтиленгликолей различных молекулярных масс рассматриваются зависимости поверхностного натяжения от размера цепных молекул, системы и диаметра волокна.

Развитие технологии текстильной промышленности неразрывно связано с увеличением ассортимента используемых химических соединений, в том числе олигомеров и полимеров. В соответствии с современными представлениями поведение цепных (больших) молекул во многом отличается от поведения аналогичных по химическому строению низкомолекулярных соединений [1]. Особенно сильная зависимость свойств от размеров и формы системы наблюдается в области средних значений молекулярных масс цепных молекул.

Целью работы является рассмотрение зависимостей поверхностного натяжения - важнейшей термодинамической характеристики при описании поверхностных явлений - от размера цепных молекул, системы и диаметра волокна.

Для изучения зависимостей поверхностного натяжения от размера молекул в качестве объектов исследования использовались полиэтиленгликоли (ПЭГ) различных молекулярных масс с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1,05-1,15$). Для этих олигомеров и полимеров характерны отсутствие

химической дефектности и регулярность строения. Они достаточно хорошо изучены [2]. Необходимо отметить, что данные полимеры широко используются в промышленности, в том числе текстильной [3].

При изучении низкомолекулярных соединений было показано, что зависимость поверхностного натяжения от радиуса кривизны поверхности определяется уравнением:

$$\sigma = \sigma_v (1 - d/R), \quad (1)$$

где σ и σ_v - поверхностное натяжение при конечном и бесконечно большом (плоская поверхность) радиусе кривизны;

d - постоянная, равная толщине поверхностного слоя.

Величина d примерно равна 10^{-3} см, т.е. соотносима с размерами молекул низкомолекулярных соединений. В этом случае зависимость, определяемая современной точностью экспериментальных данных, проявляется вплоть до 10^{-3} см.

Как следует из уравнения (1), поверхностное натяжение зависит от свойств соединения (σ_v), парамет-

ров системы (R) и переходного слоя (δ) на границе раздела фаз. Цепные молекулы с отличающимися молекулярными массами можно считать различными соединениями. При выводе формулы (1) предполагалось, что молекулы представляют собой шарики малого размера с постоянной толщиной поверхностного слоя и что система является сферой. В случае, если система не является сферой, в уравнении, вероятно, должно использоваться большее число характеризующих ее параметров. По-видимому, толщина поверхностного слоя, содержащего цепные молекулы, может определяться как свойствами и величиной самих молекул, так и границами раздела фаз [4]. Рассмотрим каждый из параметров отдельно.

Для конкретного химического соединения в предположении о постоянстве толщины слоя (данное предположение обычно выполняется для низкомолекулярных соединений) физический смысл такой зависимости объясняется переходом от систем ограниченных размеров к бесконечно большим системам, где усреднение проводится в соответствии с законом больших чисел. В цепных молекулах может наблюдаться зависимость толщины слоя от степени и условий заполнения поверхности, что также должно учитываться при использовании данных по поверхностному натяжению.

Очевидно, что для таких больших молекул, как олигомеры и полимеры, необходимо учитывать их асимметричность, большой размер, а следовательно, и возможность различного усреднения при данном размере системы. По-видимому, зависимость поверхностного натяжения от размера должна проявляться до значительно больших размеров системы; причем чем больше молекулярная масса (длина) цепи, тем при большем размере системы она проявляется. Учитывая достижение статистической независимости одного конца цепи от другого [5] и достижение предельной толщины поверхностного слоя [4] с ростом молекулярной массы, можно предположить, что эта зависимость должна иметь предел. Следовательно, поверхностное натяжение химического соединения должно оцениваться для системы, превышающей этот предел, или должны приводиться параметры такой зависимости.

На рис. 1 приведена зависимость поверхностного натяжения ПЭГ с $\bar{M}_n = 300$, взятая из работы [6]. Подробное описание эксперимента можно найти там же. Как видно из рисунка, поверхностное натяжение зависит от размера системы лишь при $d > 0,7$ см. Во всех случаях при изучении зависимости поверхностного натяжения от длины цепи использовался не менее чем в 1,5 раза больший диаметр капли. Данная зависимость вряд ли может быть объяснена масштабным фактором, который традиционно связывается с повышением вероятности образования дефектов при увеличении размера системы. Такое объяснение масштабного фактора может быть принято, и то с большими оговорками, лишь для твердых систем. А для жидкостей, к которым относится и данный образец, настоящая зависимость предположительно обусловлена термодинамическими причинами.

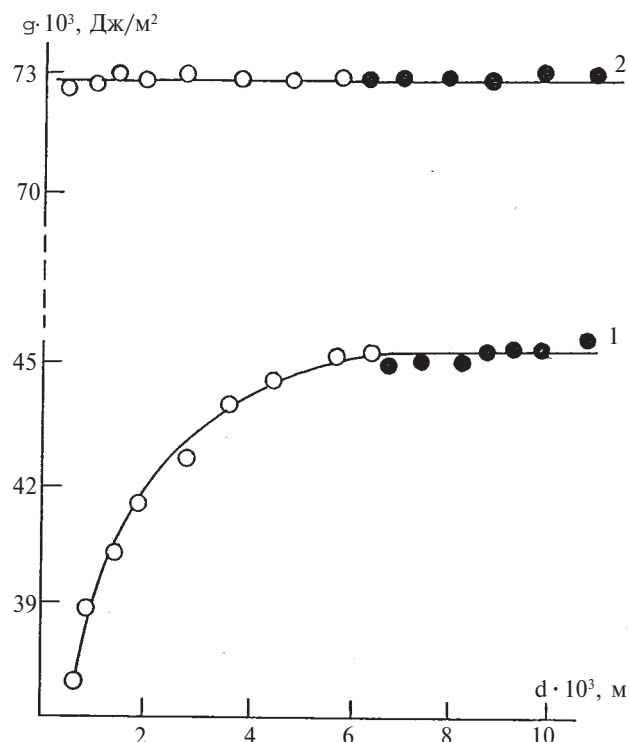


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения σ от размеров системы d :

1 - ПЭГ-300, $T = 298 \text{ K}$; 2 - вода, $T = 293 \text{ K}$.

o - метод капиллярного поднятия

1 - метод лежащей капли

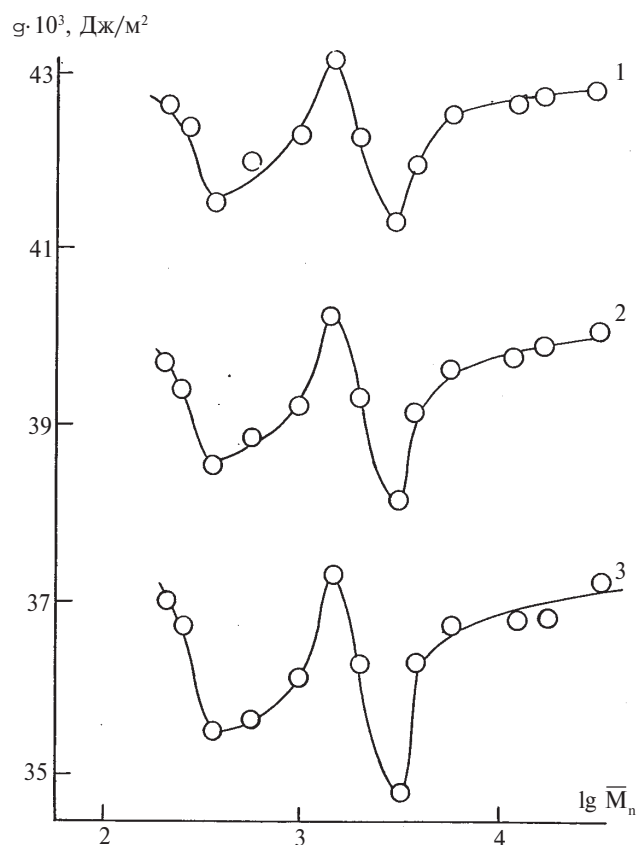


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения σ узких фракций ПЭГ от молекулярной массы:

1 - $T = 333 \text{ K}$; 2 - $T = 373 \text{ K}$; 3 - $T = 413 \text{ K}$

Зависимость поверхностного натяжения от молекулярной массы для плоской поверхности, представленная на рис. 2, является сложной функцией с двумя минимумами и одним максимумом [6]. В соответствии с определением свободной энергии образования поверхности, а следовательно, и поверхностного натяжения, такая зависимость определяется всеми изменениями в системе, наблюдающимися при образовании поверхности с изменением длины цепи. Поэтому подбор эмпирических и теоретических соотношений типа [7]

$$\sigma = \sigma_x - K_g \bar{M}_n^{2/3} \quad (2)$$

можно проводить только после того, как молекулярная масса цепи достигнет достаточно большого значения, как это предложено делать в теории масштабной инвариации де Жена [8]. Здесь K_g - постоянная для данного гомологического ряда химических соединений.

На начальном участке кривой снижение поверхностного натяжения с ростом молекулярной массы вызвано уменьшением доли более активных концевых ОН-групп на поверхности. При $M = 400$ происходит переход конформации цепи из плоского зигзага (спираль 2_1) в спиральную конформацию 7_2 , характерную для больших молекул [9]. Этот переход приводит к нарастанию поверхностного натяжения вследствие увеличения плотности в поверхностном слое, вызванного большим диаметром молекулы (большим количеством молекул на заданной поверхности по сравнению с цепями в виде плоского зигзага). Некоторое уменьшение поверхностного натяжения обусловлено большей локальной жесткостью цепи в виде спирали 7_2 по сравнению с цепью в виде спирали 2_1 (плоский зигзаг).

В дальнейшем вследствие изменения соотношения между конформерами увеличивается поверхностное натяжение. Возрастание доли спиральной конформации цепи происходит до определенной молекулярной массы [9], и в дальнейшем соотношение между конформерами слабо зависит от длины цепи. При постоянном соотношении между конформерами при увеличении длины цепи вследствие возрастания их гибкости должно наблюдаться уменьшение поверхностного натяжения. Наличие этих противоположных тенденций и приводит к появлению максимума на кривой.

Возрастание гибкости цепей с увеличением длины цепи стремится к пределу, обусловленному достижением статистической независимости участков цепи [5]. Следовательно, если поверхность образуется отдельными (неассоциированными) цепями, то с ростом молекулярной массы должно наблюдаться уменьшение поверхностного натяжения (в пределах поверхностное натяжение стремится к постоянной величине). Однако на последнем участке экспериментальной кривой, как и для других полимеров, зависимость поверхностного натяжения от длины цепи представляет собой возрастающую функцию с пределом. Такой же вид зависимости следует из уравнения (2). Рост поверхностного натяжения при увеличении длины

цепи может быть связан с повышением молекулярной плотности в поверхностном слое, обусловленной ассоциацией цепей, и возрастанием степени ассоциации с ростом длины цепи, как это следует из термодинамики [10] и экспериментальных работ по ассоциации полиэтиленгликолей в растворах [11]. Возникновение ассоциации с достижением определенной молекулярной массы при заданных условиях характерно для цепей со слабым межмолекулярным взаимодействием. Именно этим процессом и может быть объяснен наблюдающийся на рис. 2 минимум при $\bar{M}_n = 3000$. Предположительно в дальнейшем никаких новых процессов не возникает.

Из изложенного следует, что для всех цепей при больших молекулярных массах в поверхностном слое наблюдается ассоциация. Вероятно, на поверхности раздела фаз так же, как и в растворах, может наблюдаться ряд предельных явлений.

Следует отметить, что такой сложный характер зависимости поверхностного натяжения от молекулярной массы наблюдается далеко не всегда. Так, показано, что для ряда полимеров, например, для полидиметилсиланов [12], полиэтилена [13] и др., верны зависимости типа (2). Построение зависимостей желательнее осуществлять по экспериментальным данным для цепей с определенной молекулярной массой (в крайнем случае, с узким молекулярно-массовым распределением).

Наличие в образцах с цепными молекулами молекулярно-массового распределения, что обычно наблюдается на практике, может привести к существенному искажению зависимости поверхностного натяжения от усредненной молекулярной массы. Для оценки свободной энергии образования смеси молекул нужно брать в расчет дополнительный комбинаторный член, учитывающий расположение различных молекул в поверхностном слое, зависимость свободной энергии от длины цепи и распределение молекул в поверхностном слое. Ясно, что чем больше различие в размерах (молекулярных массах) молекул, тем больше различие в избыточной энтропии смешения аналогично растворам полимеров [14]. Различие в избыточной комбинаторной энтропии смешения молекул в растворах и на поверхности (в растворе пространство трехмерно, а на поверхности - двухмерно) и взаимодействии цепей с растворителем и поверхностью может привести к различному составу цепных молекул в растворе и на поверхности. По-видимому, это обстоятельство проявляется в несовпадении экспериментальных данных, получаемых различными авторами. Заметим, что при измерении поверхностного натяжения индивидуальных низкомолекулярных веществ такого разброса данных, полученных различными авторами, не наблюдается. Ряд сравнительных данных по зависимости поверхностного натяжения от молекулярной массы, полученных различными авторами, дан в работе [6]. Эти зависимости отличаются друг от друга качественно и количественно. При этом измерения, проведенные различными методами, могут существенно различаться вследствие различных типов усреднения экспериментальных

методов. Данное обстоятельство необходимо учитывать при использовании величин поверхностного натяжения, определенных в других условиях. Поэтому понятие «система» может иметь более сложный характер, например, при определении поверхностного натяжения в других условиях.

Экспериментальная проверка зависимости величины поверхностного натяжения от молекулярно-массового распределения цепей (на основе двух и трех узких фракций составлялись смеси заданной среднечисловой молекулярной массы) показала правильность вышеизложенного. Аналогичные данные были получены и при изучении адсорбции смесей полиэтиленгликолей различных молекулярных масс.

Так как большинство процессов, проводимых в текстильной промышленности, протекает при наличии смеси низкомолекулярных и высокомолекулярных химических веществ, то несоответствие исходного состава и состава у поверхности, например, волокон или ткани, должно учитываться при их разработке и проведении технологических процессов.

Чем шире молекулярно-массовое распределение, тем выше должна быть вероятность фракционирования исходной смеси. Обычно такое фракционирование предшествует химическим процессам и может повлиять не только на концентрации реагирующих веществ, но и на наблюдаемую константу скорости вследствие зависимости подвижности цепей от молекулярно-массового распределения. Различие в химическом строении используемых в процессе веществ может усилить или ослабить процесс фракционирования.

Все рассматриваемые процессы имеют преимущественно энтропийный характер, ибо изменение свободной энергии определяется преимущественно изменением комбинаторных членов. Теплота (изменение энтальпии) процесса, определяемая изменением взаимодействия близкорасположенных атомов, аналогично принципу П.Флори о независимости реакционной способности активных групп в полимерных и низкомолекулярных соединениях, слабо зависит от молекулярной массы цепи. Экспериментальная проверка показала зависимость теплоты смачивания от молекулярной массы только в области очень низких молекулярных масс, что обусловлено изменением соотношения концевых и срединных групп.

В пользу преимущественно энтропийного вклада в изменение свободной энергии (движущую силу) процесса свидетельствуют зависимости температурного коэффициента (производной поверхностной энергии по температуре) от температуры. В изученном диапазоне температур (333–413 К) зависимости поверхностного натяжения полимеров различных молекулярных масс с узким молекулярно-массовым распределением от температуры близки к прямолинейным [6]; причем экстраполяция прямолинейных зависимостей к нулевой температуре приводит к одному и тому же значению поверхностного натяжения. Единое значение поверхностного натяжения при 0 К указывает на одинаковую теплоту процесса

(в соответствии с третьим началом термодинамики энтропия равна нулю). Зависимость температурного коэффициента от молекулярной массы, представленная на рис. 3, объясняется чисто энтропийными составляющими изменения свободной энергии процесса и представляет собой функцию с двумя экстремумами (минимумом и максимумом), стремящуюся к пределу [6].

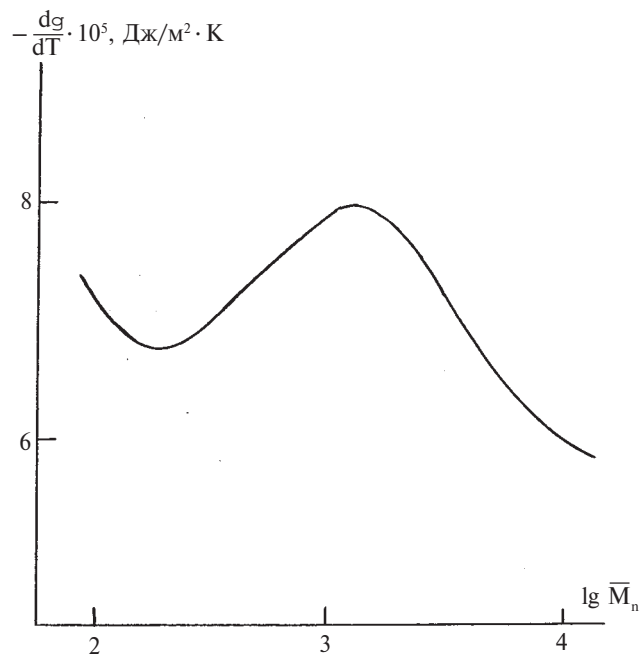


Рис. 3. Зависимость температурного коэффициента dg/dT узких фракций ПЭГ от молекулярной массы

При рассмотрении максимума ($\bar{M}_n = 3000$) нужно учитывать, что вклад концевых групп очень мал и им можно пренебречь. По-видимому, в этом диапазоне, как указывалось выше, возникает ассоциация цепей, затем константа равновесия ассоциации с ростом молекулярной массы увеличивается, стремясь к пределу, хотя теплота процесса, отнесенная к единице мономерных звеньев, слабо зависит от молекулярной массы соединений. Противоположно влияет на поверхностное натяжение зависимость гибкости от молекулярной массы. По-видимому, именно этими двумя противоположными тенденциями можно объяснить экспериментально наблюдаемый экстремум на зависимости. В дальнейшем новых процессов, связанных с изменением молекулярной массы, не наблюдается.

Изложенное показывает, что зависимость поверхностного натяжения от линейных размеров цепи должна учитывать все те процессы, которые связаны как с краевыми эффектами (концевыми группами), так и с изменением подвижности (локальные конформации, локальные жесткости). Эти характеристики влияют и на изменение статистики, и на свойства системы как целого.

Другой характеристикой, влияющей на поверхностное натяжение (см. уравнение 1), является строение и толщина поверхностного слоя. Как указывалось выше,

толщина слоя зависит от степени заполнения поверхности, а при заданной степени заполнения обычно возрастает с ростом молекулярной массы, стремясь к пределу. При оценке зависимости толщины слоя от молекулярной массы необходимо учитывать конформационные и другие превращения, протекающие в поверхностном слое и влияющие (для конкретного полимера) на вид зависимости поверхностного натяжения от молекулярной массы. Для относительно малых молекулярных масс возможно образование поверхностного слоя как за счет закрепления цепных молекул на поверхности одной или несколькими концевыми группами, так и за счет закрепления серединными группами. При больших молекулярных массах закрепление их будет осуществляться в основном серединными группами. Поэтому в зависимости от молекулярной массы необходимо учитывать возможность перехода от закрепления концевыми группами к закреплению серединными активными группами. Учитывая существование распределения молекул по энергиям (по Гиббсу) и возможность образования различного числа связей цепь - поверхность между активными центрами поверхности и цепи, толщина слоя в цепных молекулах в отличие от низкомолекулярных соединений является усредненной характеристикой. Следствием статистического характера образования поверхностного слоя должна быть большая неравномерность поверхности по сравнению с поверхностью, образованной шариками (низкомолекулярными соединениями). Кроме того, при использовании поверхностного натяжения необходимо учитывать возможность образования в системах, содержащих цепные молекулы, стационарных, а не равновесных состояний.

Свойства системы, а следовательно, и поверхностное натяжение, будут задаваться соотношением между фазами, типом поверхности и молекулярно-массовым распределением цепей. Например, поверхностное натяжение, определенное по методу капиллярного поднятия, может не совпадать с определенным по методу лежащей капли. Поэтому использование значений поверхностного натяжения в технологии должно осуществляться с учетом изменения типов поверхностей и особенностей системы.

Последней рассматриваемой зависимостью является зависимость поверхностного натяжения от диаметра волокон. Напомним, что здесь, как и во многих теоретических работах, длина волокна принимается равной бесконечности.

Образование поверхности определяется силами взаимодействия между волокнами и цепными молекулами. Так как зависимость этих взаимодействий от радиуса поверхности подчиняется неизвестному закону, то представим их в виде зависимости от обратного радиуса. Тогда уравнение для поверхностного натяжения в зависимости от радиуса кривизны можно представить сходящимся рядом:

$$\sigma = a + b/R + c/R^2 + \dots \quad (3)$$

Величины взаимодействующих сил быстро падают с ростом расстояний между взаимодействующими активными центрами, а следовательно, и с ростом радиуса волокна. Поэтому можно ограничиться лишь первыми членами ряда. Фактически уравнение (1) можно рассматривать как ряд с двумя членами разложения. По-видимому, следующий член ряда нужно использовать далеко не всегда.

Вследствие асимметрии цепных молекул возникает возможность их различного расположения относительно оси волокна. Оно должно определяться расположением активных центров на поверхности и в цепях, а также гибкостью цепей. Учитывая требование минимума занимаемого системой объема и возрастание выигрыша свободной энергии при образовании большого числа связей цепь - поверхность, можно думать, что наиболее вероятное расположение больших молекул - вдоль оси волокна. Поэтому в уравнение зависимости поверхностного натяжения от параметров должен входить коэффициент, характеризующий расположение цепи относительно оси волокна. С учетом вышеизложенного, в работе [6] предложено уравнение такой зависимости:

$$\sigma = a + b/R \sin \alpha,$$

где α - угол между осями цепи и волокна.

Таким образом, при разработке и осуществлении технологических процессов необходимо учитывать зависимость как физических, так и химических свойств от размера и формы системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вайнштейн Э.Ф. Изучение особенностей комплексообразования цепных молекул в разбавленных растворах. Автореф. дис. ... д.х.н., Москва, ИХФ АН СССР, 1981, с. 48.
2. Казанский К.С. Окиси этилена полимеры. - В кн.: Энциклопедия полимеров, М.: Советская энциклопедия, 1974, т.2, с. 427-431.
3. Заявка Франции N 2265898 МКИ D06 M 15/087, опубл. 28.11.75.
4. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. - Киев, Наук. думка, 1980, с. 260.
5. Лившиц И.М. // ЖЭТФ, 1968, т. 55, N 5, с. 2408.
6. Копытин В.С. Особенности поведения цепных молекул конечной длины на поверхности раздела двух фаз. Дис. ... к. физ.-мат. наук. М., ИХФ АН СССР, 1987, с.199.
7. Le Grand D.G., Gaines G.L. // J.Colloid a Interface Sci., 1969, v.31, N 2, p. 162.
8. Де Жен П. Идеи «скейлинга» в физике полимеров. М., Мир, 1987, с. 368.
9. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., Мир, 1971, с. 557.

10. Вайнштейн Э.Ф. // Биофизика, 1995, т. 40, N 1, с. 30.
11. Варшавская Т.Б., Вайнштейн Э.Ф. // Термодинамика органических соединений, 1986, с. 81.
12. Edwards H. // J. Appl. Polym. Sci., 1968, v. 12, N 10, p. 2213.
13. Wu S. // J. Colloid a Interface Sci., 1969, v. 31, N 2, p. 153.
14. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, Наука, 1966, с. 509.

*Институт химической физики РАН
(ИХФ РАН), г. Москва*

Получено 4.11.96 г.

DEPENDENCE OF SURFACE TENSION ON SYSTEM SIZE AND FIBER DIAMETER

E.F. Weinstein

With polyethylene glycols of different molecular weight as an example, the surface tension dependence on the sizes of a molecule chain, system and fiber diameter is considered.

УДК 678.675:546.56-386

ВЛИЯНИЕ ХЕЛАТНОГО УЗЛА КОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ НА ИХ ИНГИБИРУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ ПРИ ТЕРМО- И ФОТООКИСЛЕНИИ СОПОЛИАМИДОВ

Н.Л. Смирнова, А.А. Колесников, А.С. Макаров, С.В. Владычина

Приводятся и обсуждаются результаты экспериментальных данных по влиянию структуры хелатного узла медьсодержащих соединений на термофотоокисление сополиамидов в тонких пленках. Показано, что двойные внутрикомплексные соединения меди и кальция одновременно повышают термостойкость расплава полимера и термофотоокислительную стабильность пленок. Высказаны предложения по методам подбора медьсодержащих соединений для стабилизации сополиамидов.

В последнее время проводятся интенсивные исследования по разработке новых методов стабилизации полиамидов [1]. Однако изучение новых методов стабилизации полиамидов совершенно не исключает дальнейшего развития уже давно известных способов стабилизации полиамидов медьсодержащими соединениями. Сравнительное рассмотрение литературных и патентных данных показывает, что алифатические полиамиды и сополиамиды различного строения могут быть надежно защищены от окисления только путем индивидуального подбора ингибирующей системы. Прямой перенос опыта по стабилизации алифатических полиамидов на стабилизацию сополиамидов малоэффективен [2]. Влияние медьсодержащих соединений на термофотоокисление сополи-

амидов исследовано недостаточно полно. Поэтому в настоящей работе методом добавок рассмотрено влияние состава и типа хелатного узла комплексов двухвалентной меди на их ингибирующую активность при термофотоокислении сополиамида (СПА) Н6/66-4 (ОСТ-6-03-438-88).

В качестве ингибиторов использовались:

- двуядерные координационные соединения, в которых между двумя соседними атомами меди возникают прямые обменные взаимодействия [3] (хелатный узел [Cu-Cu]): димерный ацетат меди -



- внутрикомплексные соединения пиридина, зеленой (II) и фиолетовой (III) модификации [4] -