

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ВЕЩЕСТВ

А.М. Громов, Е.А. Кукарина, И.С. Кононов

Предложен параметр энергетической характеристики поверхности жидких и твердых веществ – плотность энергии связей (ПЭС). Представлена корреляционная зависимость величины ПЭС с показателем смачиваемости порошкообразного вещества (ОК) жидкостями различной природы.

При разработке композиционных материалов возникает необходимость оценки значений смачиваемости порошкообразных веществ жидкостями. В качестве энергетической характеристики поверхности порошкообразных частиц и жидкостей в данной работе предложена и проверена величина плотности энергии межмолекулярных связей (ПЭС). С физической точки зрения эта величина является отношением потенциальной энергии взаимодействия однородных молекул к свободному объёму вещества:

$$ПЭС = \frac{\Delta E_{ном}}{V_{св}}, \quad (1)$$

где $\Delta E_{ном} = \Delta H_{кип} - RT_{кип}$, $\Delta E_{ном}$ – потенциальная энергия вещества находится по экспериментальным теплотам кипения (скрытым теплотам испарения) вещества, Дж/моль; $\Delta H_{кип}$ – скрытая теплота испарения вещества, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная; $T_{кип}$ – абсолютная температура кипения, К; $V_{св} = V_m - N_A \sum_i \Delta V_i$; $V_{св}$ – свободный объем, $см^3 / моль$; $V_m = M / \rho$; V_m – мольный объем, $см^3 / моль$; M – молекулярная масса вещества, звена полимера; ρ – плотность, $г / см^3$; N_A – число Авогадро.

Свободный объем ($V_{св}$) определяется расчетным путем как разность мольного объема вещества (V_m) и собственного объема молекул – вандерваальсового объема (V_{B-d-B}), при этом $\sum_i \Delta V_i$ определяются с учетом инкрементов отдельных атомов, составляющих молекулу данного вещества [1].

Известна и широко используется для прогнозирования растворимости неполярных веществ энергетическая характеристика межмолекулярного взаимодействия – плотность энергии когезии (ПЭК) вещества по Гильдебранду [2], которая определяется как отношение потенциальной энергии взаимодействия молекул к мольному объёму:

$$ПЭК = \Delta E_{ном} / V_m. \quad (2)$$

В то же время ПЭК, являясь отношением потенциальной энергии к мольному объёму вещества, который включает в себя и свободный объем вещества и собственный объем молекул, имеет многочисленные исключения и недостаточно точно характеризует взаимодействие однородных молекул чистого вещества.

Если учесть, что электромагнитные поля, обеспечивающие взаимодействие молекул между собой, заполняют свободный межмолекулярный объем и не проникают вглубь самих молекул, поскольку они экранированы электронными оболочками, то более точной, с физической точки зрения, плотностью энергетической характеристики является отношение потенциальной энергии взаимодействия молекул к свободному объёму вещества.

В таблице приведены расчетные значения ПЭС для жидких и твердых веществ органического происхождения.

В качестве экспериментальной характеристики физического взаимодействия жидкостей с твердым порошкообразным веществом – ОК, была использована высота столба поднятия жидкостей в стеклянной трубке, заполненной ОК [3].

Результаты измерения высоты поднятия этих жидкостей по стеклянной трубке, заполненной порошкообразным ОК, приведены на рис. 1.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ВЕЩЕСТВ

Таблица

Расчетные значения ПЭС

Вещество	MM	Плотность, г/см ³	V _m , см ³ /моль	ΣΔE _i = ΔE _{ном} ,		ΣΔV _i , Å ³	ПЭС	
				кал/моль	10 ⁻³ Дж/моль		кал/см ³	10 ⁶ Дж/м ³
1 ОК	296,2	1,906	155,4	13365,2	56,0	195,6	299,6	1255,3
2 НГЦ	227,1	1,598	142,1	11658,0	48,8	138,7	199,0	833,7
3 ДНДЭГ	196,0	1,390	141,0	9238,6	138,7	139,8	162,5	681,0
4 Этиленгликоль	62,0	1,116	55,6	9531,0	39,9	61,0	504,9	2115,4
5 ТАЦ	218,0	1,158	188,3	11348,4	47,5	119,7	166,8	698,8
6 Глицерин	92,0	1,248	73,7	14248,5	59,7	85,5	641,0	2685,7
7 ДБФ	278,4	1,047	265,9	14390,0	60,3	280,7	148,5	622,1
8 ИПС	60,1	0,785	76,6	6105,3	25,6	70,9	180,0	754,2
9 НОК	263,5	0,845	311,8	13991,7	58,6	318,7	116,7	488,8
10 ВМ	172,0	0,828	207,7	12298,2	51,5	180,1	123,9	519,0
11 Вода	18,0	1,000	18,0	8096,0	33,9	17,3	1068,2	4475,6

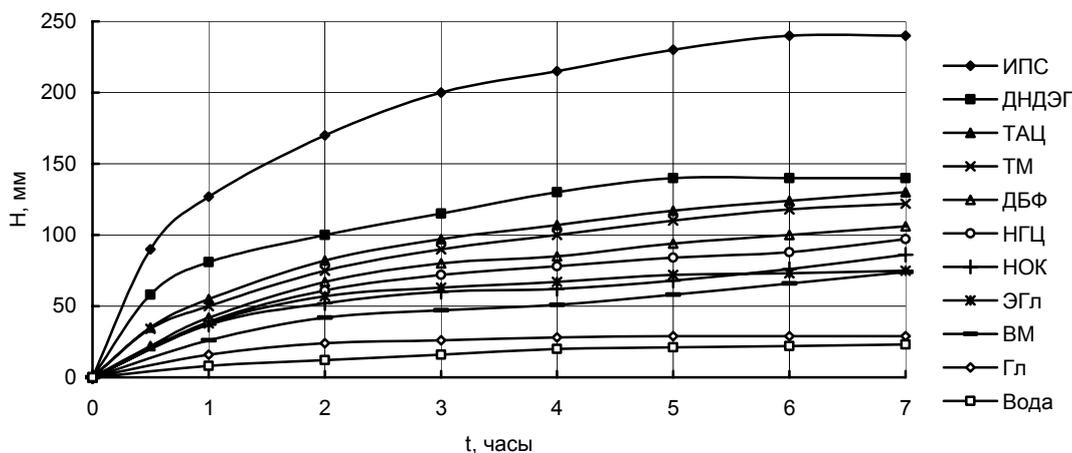


Рисунок 1 – Зависимость высоты поднятия столба жидкости от времени (для ОК марки «К»)

Как видно из рис. 1, наибольшую высоту имеет «столб смачивания» изопропилового спирта (ИПС), наименьший – у глицерина (Гл) и воды. Кроме того, надо отметить, что среди жидкостей одного класса также существует различие по смачиваемости ОК. Так, нитроэфир ДНДЭГ значительно лучше смачивает ОК, чем нитроэфир НГЦ. Среди гидроксилсодержащих веществ наибольшей смачиваемостью обладает соединение, содержащее одну гидроксильную группу, - (ИПС), хуже смачивает спирт, содержащий две гидроксильные группы, – этиленгликоль (ЭГл) и совсем плохо смачивает спирт, содержащий три гидро-

ксильные группы, - глицерин (Гл). Среди углеводородсодержащих соединений без выраженной функциональности наибольшей смачиваемостью обладает трансформаторное масло (ТМ), худшей смачиваемостью обладает вазелиновое масло (ВМ), очевидно, эта разница объясняется присутствием в ТМ веществ с ароматическими фрагментами, которые обладают определенным уровнем полярности.

На рис. 2 представлена графическая зависимость $H = f$ (ПЭС) в виде кривой с экстремумом.

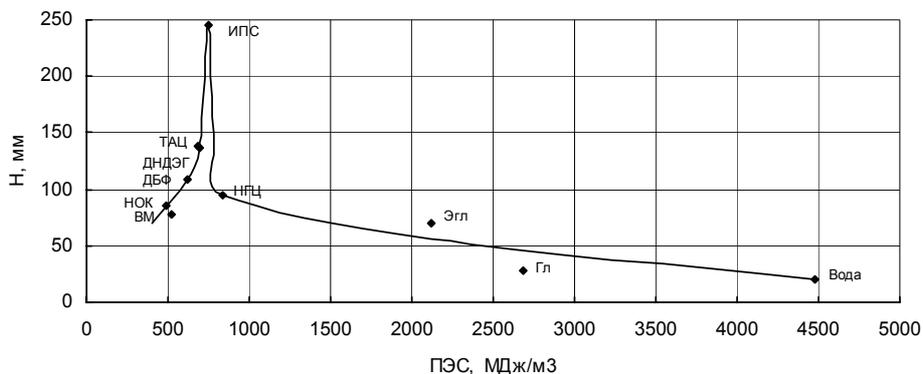


Рисунок 2 – Зависимость смачиваемости веществ от их межмолекулярных энергетических характеристик (ПЭС)

Полученная графическая зависимость (рис. 2) позволяет объяснить одинаковый уровень смачивания ОК жидкостями, отличающимися по своей природе, например: ДБФ и НГЦ; ВМ и Эгг; ТМ и ТАЦ.

Если соотнести параметр ПЭС ОК с полученной графической зависимостью, то надо отметить близкие значения величин плотности энергии связи ОК и плотности энергии связи ДНДЭГ.

Из теории растворимости Гильдебранда известно, что если имеет место совпадение параметров растворимости двух веществ, то молекулы таких веществ обладают повышенным межмолекулярным энергетическим взаимодействием молекул одного вещества с молекулами другого.

Основываясь на этих представлениях, можно объяснить низкую адгезию ОК в композиционных материалах тем, что частицы ОК вытягивают и адсорбируют на своей поверхности жидкие компоненты ДНДЭГ и ТАЦ. Для предотвращения этого явления необхо-

димо поверхность ОК так модифицировать, чтобы адсорбция ДНДЭГ была затруднена.

Выводы

1. В качестве энергетической характеристики поверхностей жидких и твердых веществ предложен параметр плотности энергии связей.

2. Показана корреляция расчетно-теоретической величины плотности энергии связей (ПЭС) со значением показателя смачиваемости вещества ОК исследуемыми жидкостями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. - М: Химия, 1983. - 248с.
2. Гильдебранд Д. Растворимость неэлектролитов. Пер. с англ. / Под ред. М.И. Темкина. - М., ГОНТИ. - 1938. - 166 с.
3. Yao Wevshan Jia Zhaming Interfigation on interfacial Bonding in HMX – Containing Model Prjperllant Composite // Propellants, Explosives, Pyrotechnics - №20. - 1995. - PP. 327–329.