

Critical analysis of the experiments on wetting corners and surface tension forces measurements

S. I. Igolkin

Baltic State Technical University, St.-Petersburg, Russia

The review is executed of some classical doctrines devoted to problem of a surface tension and wetting of firm surfaces by liquids. Force characteristics of static interaction of a liquid and firm surface are experimentally measured and compared with etalon procedure. Errors of the standard formulas of surface tension coefficient determination are found out, their probable reasons are analyzed. New method is offered to describe the liquid break phenomena and formation of a new surface. It does not require so essential amendments as classic one.

УДК 669.017

Дробный показатель и каналы диффузии для полиэтилена высокой плотности

Г. В. Козлов, Л. Х. Нафадзокова

Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик, Россия

Г. Е. Заиков

Институт биохимической физики РАН, Москва, Россия

Показана возможность описания процессов диффузии в полиэтилене в рамках концепции дробного дифференцирования. Дана физическая интерпретация каналов диффузии как совокупности микрополостей флуктуационного свободного объема. Рассмотрено применение разных интерпретаций дробного показателя и его связи со структурой полимера.

Ранее была выдвинута гипотеза, что ряд физических систем, которые могут быть описаны уравнениями в дробных производных, должны содержать в себе каналы, входящие в состав некоторой фрактальной структуры [1]. Структура собственно каналов переноса может быть различной и порождаться определенной фрактальной структурой среды. В этом случае дробный показатель соответствует относительной доле каналов, открытых для протекания (диффузии) [1].

К указанным физическим системам с полным основанием следует отнести и полимеры при температурах ниже их температуры стеклования (плавления). Как известно [2], такие полимеры обладают фрактальной структурой. Кроме того, предполагается [3], что процессы диффузии в них реализуются через микрополости свободного объема, совокупность которых и формирует каналы диффузии. Очень важно, что относительная доля флуктуационного свободного объема f_{gl} связана с фрактальной размерностью структуры d_f соотношением [4]

$$f_{gl} = 6 \cdot 10^{-3} \left(\frac{d_f}{d - d_f} \right), \quad (1)$$

где d — размерность Евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (в нашем случае $d = 3$).

Использован полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) промышленного производства (ГОСТ 16338-85, марка 276), имеющий среднюю молекулярную массу $1,5 \cdot 10^5$ и степень кристалличности $K = 0,687$. Пленки ПЭВП толщиной $\sim 0,1$ мм получены методом прессования под давлением 20 МПа при температуре 460 К. Затем из пленок вырезали образцы в форме двухсторонней лопатки с базовой длиной 50 и шириной 10 мм, которые испытывались на растяжение в интервале температур 293—363 К при скорости деформации 10^{-3} с^{-1} . По характеристикам плато холодного течения была рассчитана относительная доля областей локального порядка (кластеров) Φ_{kl} согласно [4]. Далее была определена размерность d_f согласно уравнению [2]

$$d_f = 3 - 6 \left(\frac{\Phi_{kl}}{SC_\infty} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где S — площадь поперечного сечения макромолекулы, равная $18,9 \text{ \AA}$ для ПЭВП [5]; C_∞ — характеристическое отношение, равное 5,7 для ПЭВП [6].

Коэффициенты диффузии D_{Ne} и D_{CH_4} для двух газов, неона (Ne) и метана (CH_4) были определены в указанном интервале температур согласно уравнению аррениусовского типа [3].

Ранее было показано [7], что величина f_{gl} в случае аморфно-кристаллических полимеров может быть определена следующим образом:

$$f_{gl} = \frac{0,113\varphi_{f.m}}{1 - K},$$

где φ_{fm} — относительная доля рыхлоупакованной матрицы аморфной фазы, определяемая из уравнения [4]

$$\varphi_{fm} = 1 - K - \varphi_{kl}.$$

Авторы работы [8] показали взаимосвязь дробного показателя ν со структурой, характеризуемой размерностью d_f , которая выражается уравнениями

$$\nu = \frac{3 - d_f}{2} \quad (3)$$

и

$$\nu = \frac{1}{d_f - 1} \quad (4)$$

для медленной и быстрой диффузии, соответственно.

По мере роста температуры испытаний общей тенденцией для полимеров является как рост d_f вследствие термофлуктуационного распада кластеров [4], так и увеличение D [3]. Это предполагает повышение доли каналов диффузии и, согласно [1], увеличение ν . Однако трактовка в работе [8] дает противоположную тенденцию — снижение ν по мере увеличения d_f (уравнения (3) и (4)). Поэтому в настоящей работе использована другая структурная трактовка дробного показателя, согласно которой [9]

$$\nu = d_f - (d - 1). \quad (5)$$

Нетрудно видеть, что в этом случае аналогично данным работ [1] ν представляет собой дробную часть фрактальной размерности, которая несет основную информацию о структуре полимера [9]. На рис. 1 приведена зависимость $f_{gl}(\nu)$ для ПЭВП, которая показала увеличение f_{gl} , т. е. доли каналов диффузии по мере роста ν (или d_f). Экстраполяция линейной зависимости $f_{gl}(\nu)$ к предельной величине $\nu = 0,95$ [10] дает $f_{gl} = 0,113$, что и ожидалось согласно концепции Симхи—Бойера [11]. Экстраполяция к $f_{gl} = 0$ дает $\nu \approx 0,52$ или $d_f \approx 2,52$. Указанная величина d_f соответствует квазиравновесному состоянию структуры полимеров, для которого повышение φ_{kl} полностью сбалансировано энтро-

пийным напряжением полимерных цепей [12]. Более подробно этот аспект будет рассмотрен ниже.

Как известно [13, 14], величина коэффициента диффузии зависит не только от интегральной величины f_{gl} , но и от локальной — диаметра микрополостей и молекулы этих микрополостей и молекулы газа-диффузанта d_h/d_M . Объем указанной микрополости V_h можно оценить из уравнения [2]

$$V_h = \frac{3(1 - \nu_n)kT_{gl}}{f_c E},$$

где ν_n — коэффициент Пуассона;

k — постоянная Больцмана;

T_{gl} — температура стеклования (или плавления для аморфно-кристаллических полимеров);

E — модуль упругости.

Моделируя микрополость трехмерной сферой, можно рассчитать d_h из чисто геометрических соображений. На рис. 2 приведена зависимость $d_h(\nu)$, которая показывает линейный рост d_h по мере увеличения ν . Экстраполяция d_h к нулю вновь дает $\nu \approx 0,52$ или $d_f \approx 2,52$.

Следовательно, данные рис. 1 и 2 предполагают увеличение доли и размеров (интегральной и локальной характеристик) каналов диффузии по мере увеличения ν . Это обстоятельство позволяет построить зависимость коэффициентов диффузии D_{Ne} и D_{CH_4} от произведения νd_h , которые приведены на рис. 3. Обе зависимости линейны, наблюдается рост D по мере увеличения произведения νd_h , но особого внимания заслуживает экстраполяция этих прямых к $D = 0$, которая дает конечные значения νd_h , равные 2,10 и 3,90 Å для Ne и CH_4 , соответственно. При $\nu = 0,52$ это соответствует $d_h = 4,04$ и 7,40 Å для диффузии указанных газов. Если принять величины d_M в случае их самой неблагоприятной для диффузии ориентации в микрополости ($d_M = 2,4$ Å для Ne [15] и 4,2 Å — для CH_4 [16]), то получим отношения d_h/d_M , равные 1,68 и 1,78, соответственно. Как известно [17], при $d_h/d_M \leq 1,7$ происходит изменение механизма диффузии от структурного к молекулярному, причем последний характеризуется интенсивным взаимодействием стенок микрополости и молекулы газа-диффузанта. Следовательно, величины νd_h при экстраполяции к $D = 0$ можно записать как $1,7 \nu_{kv} d_M$, где ν_{kv} — дробный показатель для квазиравновесного состояния структуры, равный в случае ПЭВП $\sim 0,52$. Тогда согласно данным рис. 3 зависимость D от параметров ν и d_h можно записать так:

$$D = c(\nu d_h - 1,7 \nu_{kv} d_M), \quad (6)$$

где c — константа, равная 29 и 2 для Ne и CH_4 , соответственно.

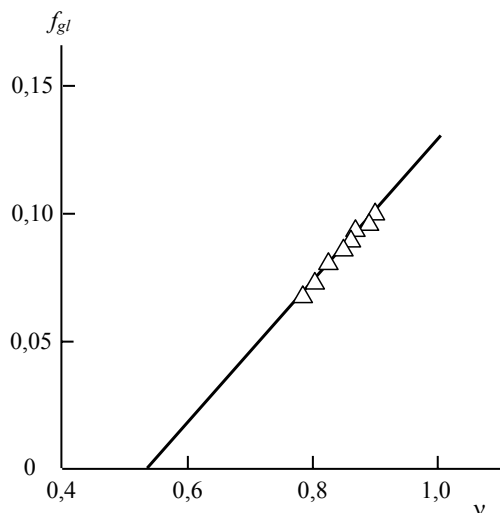


Рис. 1. Зависимость относительного флуктуационного свободного объема f_{gi} от дробного показателя ν для ПЭВП

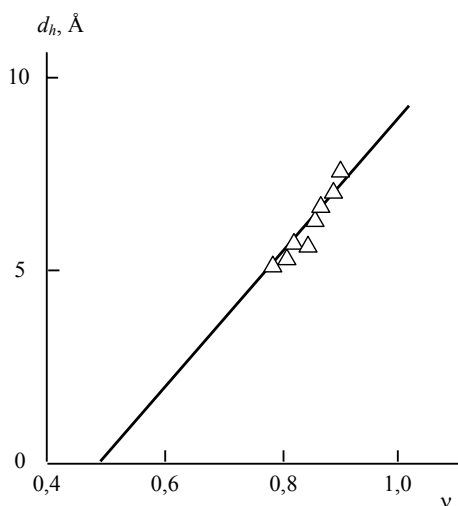


Рис. 2. Зависимость диаметра микрополости свободного объема d_h от дробного показателя ν для ПЭВП

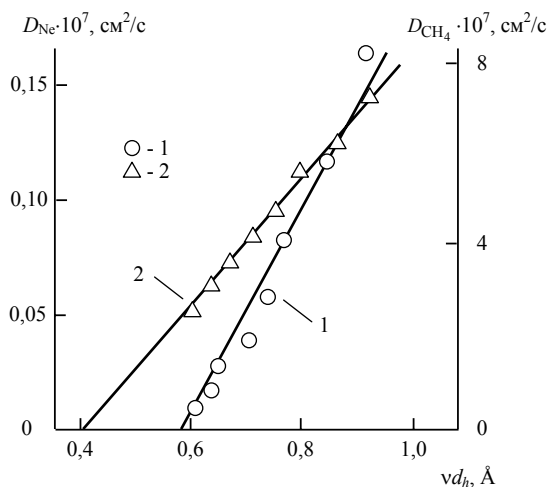


Рис. 3. Зависимости коэффициентов диффузии неона D_{Ne} (1) и метана D_{CH_4} (2) от величины произведения νd_h для ПЭВП

На рис. 4 приведено сравнение экспериментальных и рассчитанных согласно уравнению (6) зависимостей D от температуры испытаний T для Ne и CH_4 . Как можно видеть, получено достаточно хорошее качественное и количественное соответствие теории и эксперимента.

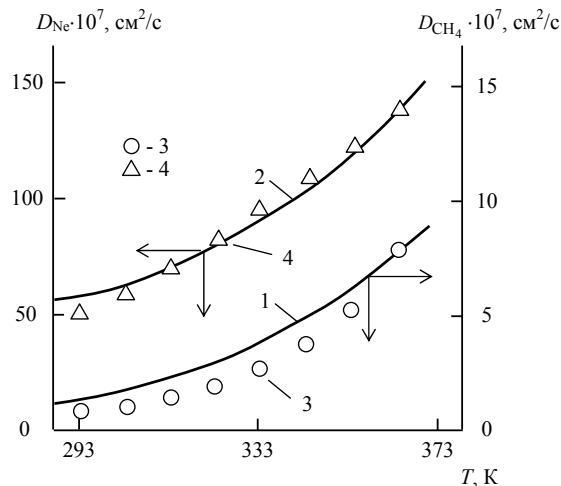


Рис. 4. Сравнение экспериментальных (1, 2) и рассчитанных согласно уравнению (6) (3, 4) температурных зависимостей D_{Ne} (1, 3) и D_{CH_4} (2, 4) для ПЭВП

Следовательно, процесс диффузии в ПЭВП может быть описан с использованием дробного показателя ν , определяемого согласно уравнению (5). В этом случае величина ν имеет четкую физическую интерпретацию доли каналов структуры, открытых для диффузии [1]. Эта интерпретация соответствует структурной трактовке ПЭВП в рамках фрактального анализа. Отметим, что термин "открытые для диффузии каналы" соответствует структурному механизму диффузии ($d_h/d_M > 1,7$ [18]), когда отсутствуют взаимодействия газ—полимер. В то же время дробный показатель, определенный согласно уравнениям (3) и (4), не может быть корректно использован в предложенной трактовке. Тем не менее авторы [19] показали его применимость для описания медленной и быстрой диффузий в полимерах в рамках другой модели. Это наблюдение свидетельствует о том, что для конкретного полимера не существует однозначного дробного показателя, а его величина определяется как структурой полимера, так и процессом (эволюцией), в котором он участвует.

Таким образом, результаты настоящей работы показали возможность описания процессов диффузии в полиэтилене в рамках концепции дробного дифференцирования. Дана физическая интерпретация каналов диффузии как совокупности микрополостей флуктуационного свободного объема. Рассмотрены применение разных интерпретаций дробного показателя и его связи со структурой полимера.

Л и т е р а т у р а

1. Нигматуллин Р. Р.// Теоретическая и математическая физика. 1992. Т. 90. № 3. С. 354.
2. Новиков В. У., Козлов Г. В.// Успехи химии. 2000. Т. 69. № 6. С. 572.
3. Точин В. А., Шляхов Р. А., Сапожников Д. Н.// Высокомолекулярные соединения А. 1980. Т. 22. № 4. С. 752.
4. Козлов Г. В., Новиков В. У.// Успехи физических наук. 2001. Т. 171. № 7. С. 717.
5. Aharoni S. M.// Macromolecules. 1985. V. 18. No 12. P. 2624.
6. Wu S.// J. Appl. Polymer Sci. 1992. V. 46. № 4. P. 619.
7. Белоусов В. Н., Белошенко В. А., Козлов Г. В., Липатов Ю. С.// Украинский химический журнал. 1996. Т. 62. № 1. С. 62.
8. Шогенов В. Х., Ахкубеков А. А., Ахкубеков Р. А.// Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2004. № 1. С. 46.
9. Kozlov G. V., Batoryova H. M., Zaikov G. E.// J. Appl. Polymer Sci. 2003. V. 89. № 7. P. 1764.
10. Баланкин А. С. Синергетика деформируемого тела. — М.: Изд-во Министерства обороны СССР, 1991.
11. Boyer R. F.// J. Macromol. Sci.-Phys. 1973. V. B7. № 3. P. 487.
12. Kozlov G. V., Zaikov G. E. Structure of the polymer amorphous state. — Utrecht-Boston: Brill Academic Publishers, 2004.
13. Козлов Г. В., Заиков Г. Е.// Высокомолекулярные соединения Б. 2003. Т. 45. № 7. С. 1197.
14. Kozlov G. V., Zaikov G. E.// J. Appl. Polymer Sci. 2004. V. 92. № 6. P. 3761.
15. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г.// Высокомолекулярные соединения А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1498.
16. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г.// Там же. 1986. Т. 28. № 3. С. 564.
17. Козлов Г. В., Шетов Р. А., Бажева Р. Ч., Тленкопачев М. А.// Сб. ст. Всерос. науч.-практич. конф. "Технология обеспечения качества машин и приборов". — Пенза, 2004. С. 26.
18. Козлов Г. В., Афаунов В. В., Машуков Н. И., Липатов Ю. С.// Доклады НАН Украины. 2000. № 10. С. 140.
19. Халиков Р. М., Козлов Г. В.// Сб. ст. IV Всерос. науч.-практич. конф. "Инновации в машиностроении". — Пенза, 2004. С. 101.

Статья поступила в редакцию 14 августа 2006 г.

The fractional exponent and diffusion channels for high density polyethylene

G. V. Kozlov, L. Kh. Naphadzokova
Kabardino-Balkaria State University, Nal'chik, Russia

G. E. Zaikov
Institute Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

The possibility of diffusion processes description in polyethylene within the framework of fractional differentiation concept was shown. It was given the physical interpretation of diffusion channels as fluctuational free volume microvoids totality. The application of various interpretations of fractional exponent and its connection with polymer structure was considered.

УДК 532

Изучение диэлектрической релаксации бинарных систем N-метилформаида и N,N-диметилформаида в растворе бензола методом поглощения СВЧ-излучения

Р. Кумар, Н. Такур, Д. Р. Шарма, В. С. Рангра, Н. С. Неги
Отделение физики, Университет штата Химачал Прадеш, Индия

Время диэлектрической релаксации τ и дипольный момент p бинарных систем различных молярных концентраций N-метилформаида (NMF) и N,N-диметилформаида (DMF) в растворе бензола были рассчитаны для различных температур (25, 30, 35 и 40 °C) методом Г. Кришны, т. е. вариацией концентраций и использованием стандартной СВЧ-техники в одночастотном (9,885 ГГц) режиме. Энергетические параметры ΔH_ε , ΔF_ε , ΔS_ε для процесса диэлектрической релаксации бинарной системы (NMF+DMF), содержащей NMF 50%-ной молярной концентрации, рассчитаны для различных температур. Было выполнено сопоставление с соответствующими энергетическими параметрами ΔH_ε , ΔF_ε , ΔS_ε для

