

нентов, устанавливали значение поверхностного натяжения пленок отвержденного связующего на низко- и высокоэнергетических поверхностях. γ пленок ФФО, отвержденных на органическом и углеродном волокнах, близки по величине и повышаются с ростом молекулярной массы олигомера.

Влияние режима отверждения на γ пленок на волокнах не существенное, но прослеживается та же закономерность, что и в пленках, отвержденных на высокоэнергетической поверхности (на металлической подложке): пленки, отвержденные при большей температуре, т.е. имеющие более высокую степень конверсии, характеризуются более низким поверхностным натяжением. Так, γ пленок ФФО с молекулярной массой 220, отвержденных на волокне фенилон в течение 0,5 часа при 120 и 160 °С, составляет 47,95 и 43,80 мН/м соответственно. Объяснение здесь, вероятнее всего, заключается в следующем: при более высокой температуре возникает неравновесная жесткоштитая структура, в которой существуют большие внутренние напряжения, что приводит к снижению поверхностного натяжения отвержденного связующего.

С термодинамической точки зрения для повышения работы адгезии (а также адгезионной прочности и прочностных свойств пластика) процесс отверждения связующего на поверхности волокнистого наполнителя нужно проводить длительно (до достижения необходимой степени конверсии), но при возможно более низких температурах.

Получено 17.01.2000

© Михайлова О.И., Мокиенко Р.Л., Кобельчук Ю.М., 2000

УДК 678.764.43

А.П.ДОНЯ, В.И.БРАТЧУН, М.А.ШАЛИМОВА

Донбасская государственная академия строительства и архитектуры, г.Макеевка

ДИФфуЗИЯ ВИНИЛСОДЕРЖАЩИХ АНТРАХИНОНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПОВЕРХНОСТНЫЕ СЛОИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИСТИРОЛА И ПММА С ЦЕЛЬЮ ИХ ДЕКОРИРОВАНИЯ

Описывается методика определения коэффициентов диффузии антрахиноновых красителей в поверхностные слои изделий из полистирола и ПММА.

Полистирол (ПС) и полиметилметакрилат (ПММА) не содержат в своем составе групп, способных реагировать с красителями, поэтому активные красители не могут быть использованы для их окраски. Окрашивание является дополнительной технологической стадией и не дает достаточно ровных и прочных окрасок.

Дешевым и надежным может стать способ поверхностного крашения полистирольных и полиметилметакрилатных изделий погружением в раствор красителя в органических растворителях. Краситель диффундирует через пограничный слой, адсорбируется на поверхности полимера и затем диффундирует внутрь последнего. Такой процесс крашения характеризуется скоростью и предельным насыщением полимера. Стадией, определяющей скорость крашения, является диффузия красителя внутрь полимера. Установлено, что эта диффузия описывается дифференциальным уравнением Фика, дающим постоянную величину коэффициента диффузии D , не зависящую от варьирования продолжительности крашения, расстояния или концентрации красителя.

В дифференциальном виде уравнение Фика можно записать так:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial X} \right), \quad (1)$$

где $\frac{\partial C}{\partial X}$ – концентрационный градиент; $\frac{\partial C}{\partial t}$ – скорость крашения.

Уравнение (1) решено для ванн переменного и постоянного состава, причем решения сложны и представлены в форме бесконечного ряда. Способ решения зависит от того, каким образом осуществляется крашение и какую форму имеет окрашиваемый материал. Например, на ранних стадиях крашения при незначительной выбираемости красителя из ванны (до 10%) общее уравнение диффузии сильно упрощается и принимает для волокна (цилиндра) вид

$$\frac{C_t}{C_p} = \frac{4}{r} \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}}, \quad (2)$$

где C_t и C_p – количество поглощенного красителя соответственно за время t и при достижении равновесия; D – кажущийся коэффициент диффузии красителя; r – радиус волокна (цилиндра).

Считается, что диффузия красителя происходит за счет его проникновения в пустоты и отверстия в аморфных участках полимера, которые образуются из-за термических колебаний сегментов высокомолекулярных цепей. Эти термические колебания увеличиваются при повышении температуры в зависимости от реологического состояния полимера. С возрастанием молекулярного веса красителя повышается сопротивление диффузии, поскольку для минимального продвижения

диффундирующей молекулы необходимо затратить энергию, чтобы отделить близлежащие макромолекулы полимера и освободить пространство достаточного объема. Размеры сегментов полимера, участвующих в создании этого пространства, зависят от размера и формы молекулы красителя.

Таким образом, факторами, определяющими скорость крашения, являются размер и форма молекулы красителя и температура процесса, причем с повышением температуры растет коэффициент диффузии, а с увеличением молекулярного веса красителя он падает.

Методика определения коэффициентов диффузии состоит в следующем. Полученные блочной полимеризацией очищенного стирола или метилметакрилата цилиндрические образцы диаметром 0,5 см извлекали из цилиндрических стеклянных трубок после их охлаждения и разбиения. Их вакуумировали при 25°C в течение 1 часа при 400 мм рт.ст. Вискозиметрически определенная молекулярная масса полимеров равнялась ≈ 97600 у.е. Бесцветные образцы цилиндров длиной 10 см помещали в растворы 0,001 моль/л красителя (300 мл). В качестве красителей использовали светостойкие монометакрилоил и бисметакрилоиламинофенилпроизводные аминокантрахинонов для того, чтобы после их проникновения в поверхностные слои полимеров провести их закрепление в порах изделия за счет термической полимеризации по двойным связям акрилоильных группировок красителя. С этой целью в растворы красителей вводили 1% от массы красителя перекиси бензоила. Растворителем красителей служил пропиловый спирт. Количества продиффундировавших красителей вглубь образцов (C_t) оценивали фотоколориметрически по разнице между начальным содержанием красителя в ванне (цилиндр высотой 20 см) и содержанием его в ванне после времени выдержки образца (t , ч) при заданной температуре. Равновесную концентрацию (C_p) определяли таким же образом после пребывания образца в течение одного месяца в таком же растворе с контролем концентрации поглощенного красителя на 28, 29 и 30 день. При постоянстве содержания красителя в образце в течение трех последних дней месяца оно принималось за C_p . Некоторые результаты проведенных опытов приведены в табл. 1, 2. Как следует из полученных данных, даже небольшое увеличение молекулярной массы красителя (на 50 у.е.) вызывает заметное снижение коэффициента диффузии красителя (с $0,97 \cdot 10^{-9}$ до $0,67 \cdot 10^{-9}$ см²/с и с $1,26 \cdot 10^{-9}$ до $0,86 \cdot 10^{-9}$ см²/с) в полистирольные и полиметилметакрилатные образцы соответственно. Из табл. 1, 2 также видно, что величины коэффициен-

тов диффузии рассматриваемых красителей, при прочих равных условиях, несколько выше для образцов из ПММА в сравнении с полистирольными образцами. Это свидетельствует о том, что цепи макромолекул ПММА более проницаемы по сравнению с цепями полистирола по отношению к молекулам избранных красителей.

Таблица 1 – Значения коэффициентов диффузии метакрилсодержащих аминокантрахиноновых красителей синего ($C_{30}H_{26}N_4O_4$, $M=506$, $\lambda=632$ нм) и зеленого ($C_{34}H_{28}N_4O_4$, $M=556$, $\lambda=650$ нм) цвета в полистирольные цилиндры ($r=0,25$ см) из среды пропилового спирта ($C_0=0,001$ моль/л, $C_p=2,6 \cdot 10^{-4}$ для синего и $2,1 \cdot 10^{-4}$ для зеленого) при 25 °С

Краситель (цвет) С	t , ч	C_t , моль/л	$D \cdot 10^{10}$, см ² /с	Краситель (цвет) З	t , ч	C_t , моль/л	$D \cdot 10^{10}$, см ² /с
$C_{30}H_{26}N_4O_4$ синий	11,9	$1,513 \cdot 10^{-5}$	9,70	$C_{34}H_{28}N_4O_4$ зеленый	11,5	$1,00 \cdot 10^{-5}$	6,71
$C_{30}H_{26}N_4O_4$ синий	11,2	$1,466 \cdot 10^{-5}$	9,68	$C_{34}H_{28}N_4O_4$ зеленый	10,3	$9,47 \cdot 10^{-6}$	6,73
$C_{30}H_{26}N_4O_4$ синий	9,9	$1,381 \cdot 10^{-5}$	9,70	$C_{34}H_{28}N_4O_4$ зеленый	9,1	$8,88 \cdot 10^{-6}$	6,70
$C_{30}H_{26}N_4O_4$ синий	6,9	$1,152 \cdot 10^{-5}$	9,69	$C_{34}H_{28}N_4O_4$ зеленый	7,5	$8,08 \cdot 10^{-6}$	6,73
$C_{30}H_{26}N_4O_4$ синий	3,1	$7,722 \cdot 10^{-5}$	9,69	$C_{34}H_{28}N_4O_4$ зеленый	5,0	$6,59 \cdot 10^{-6}$	6,72

Таблица 2 – Значения коэффициентов диффузии метакрилоилсодержащих аминокантрахиноновых красителей синего (С) и зеленого (З) цвета в полиметакрилатные цилиндры ($r=0,25$ см) из среды пропилового спирта ($C_0=0,001$ моль/л, $C_p=2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л для С и $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л для З) при 25 °С

Краситель (цвет) С	t , ч	C_t , моль/л	$D \cdot 10^{10}$, см ² /с	Краситель (цвет) З	t , ч	C_t , моль/л	$D \cdot 10^{10}$, см ² /с
$C_{30}H_{26}N_4O_4$ синий	18,8	$2,419 \cdot 10^{-5}$	12,60	$C_{34}H_{28}N_4O_4$ зеленый	19,5	$1,755 \cdot 10^{-5}$	8,61
$C_{30}H_{26}N_4O_4$ синий	10,8	$1,836 \cdot 10^{-5}$	12,60	$C_{34}H_{28}N_4O_4$ зеленый	14,8	$1,527 \cdot 10^{-5}$	8,59
$C_{30}H_{26}N_4O_4$ синий	7,2	$1,493 \cdot 10^{-5}$	12,55	$C_{34}H_{28}N_4O_4$ зеленый	7,9	$1,117 \cdot 10^{-5}$	8,62
$C_{30}H_{26}N_4O_4$ синий	3,8	$1,093 \cdot 10^{-5}$	12,75	$C_{34}H_{28}N_4O_4$ зеленый	3,9	$7,825 \cdot 10^{-6}$	8,56
$C_{30}H_{26}N_4O_4$ синий	0,8	$4,901 \cdot 10^{-6}$	12,16	$C_{34}H_{28}N_4O_4$ зеленый	0,5	$2,900 \cdot 10^{-6}$	9,17

Выдержка окрашенных цилиндров в термощкафу в течение 4 часов при температуре 50 °С с последующей мокрой обработкой в 15%-ных водных растворах пропилового спирта в течение 20 мин не выявила заметной вымываемости красителей из поверхности окрашенных образцов.

Получено 24.01.2000

© Доня А.П., Братчун В.И., Шалимова М.А., 2000