

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРОВ  
С НАПОЛНИТЕЛЯМИ**

**I. ОБ ИЗМЕНЕНИИ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ, НАХОДЯЩИХСЯ  
НА СТЕКЛЯННОЙ ПОВЕРХНОСТИ**

***Ю. С. Липатов, Г. М. Павлюченко***

Применение пластиков, армированных стекловолокном, асбестом, синтетическим и искусственными волокнами, находит все более широкое применение, что связано с ценным комплексом физико-механических свойств получаемых материалов. Однако процессы, происходящие при усилении пластиков, исследованы очень мало и остаются до настоящего времени неясными. Впервые в работах Бурова и Андреевской были сформулированы основные положения, касающиеся проблемы наполнения пластиков стеклянными волокнами, и высказаны предположения о причинах наблюдаемых эффектов усиления [1]. Ими, в частности, была показана важная роль адгезии связующих материалов к стеклянной поверхности и подчеркнуто, что эффекты усиления проявляются особенно заметно при оптимальной толщине kleевой прослойки, образованной молекулами высокополимера, применяющегося в качестве связующего (порядка 2—3  $\mu$ ). На основании этих работ мы вправе считать, что в тонких слоях полимера происходит изменение его свойств и что характер адгезии полимера к поверхности, т. е. взаимодействие полимера с поверхностью, существенно определяет поведение наполненного полимера. Однако исследование свойств тонких пленок бутварофенольной смолы, применяющейся в качестве связующего при производстве СВАМ, проведенное Рабиновичем [2], не показало заметного изменения механических свойств полимера при переходе к очень тонким пленкам. Мы считаем, что предполагаемое изменение свойств полимера в тонких пленках на поверхности связано не с тем, что сами пленки имеют малую толщину, а с тем, что молекулы полимера в пленках находятся в определенном взаимодействии с поверхностью. Впервые в работе Каргина, Константинопольской и Берестневой [3] было начато исследование взаимодействия полимеров с наполнителями. Ими было показано, что специфические свойства полимеров, связанные с их цепным строением, приводят к такому взаимодействию с поверхностью наполнителя, которое отлично от взаимодействия поверхности с низкомолекулярными веществами. Природа взаимодействия, определяющая прочность адгезионной связи полимера с поверхностью, определяет также и такое изменение свойств полимера, которое не может наблюдаться в тонких свободных пленках.

На основании вышеизложенного мы считаем, что для понимания процессов, происходящих при армировании пластиков, необходимо исследовать свойства тонких пленок полимера, находящихся на поверхности армирующего материала.

В настоящей работе нами исследовалось изменение некоторых свойств желатины и полистирола при нанесении их на стеклянную поверхность. Выбор объектов исследования определялся тем, что, как известно, желатина обладает сильной адгезией к стеклянной поверхности, а полистирол — слабой адгезией. Поэтому представляло интерес сопоставить поведение указанных полимеров. Изменение свойств пленок полимера на поверх-

ности по сравнению со свойствами свободных пленок оценивалось нами по величине их набухания и (для случая полистирола) путем определения температуры стеклования.

### Методика эксперимента

Исследование проведено на бесщелочном стеклянном волокне диаметром 7  $\mu^1$ . Применяли технический эмульсионный полистирол, переосажденный метанолом из бензольного раствора. Пленки полистирола получали отливкой из 3%-ных бензольных растворов на целлофане с последующей сушкой под вакуумом при 120° в течение 20 час. Нанесение пленок полистирола на поверхность стеклянного волокна достигали путем отливки раствора на целлофан, на котором были равномерно распределены стеклянные волокна. Соотношение количества стекловолокна к количеству полистирола в таких пленках составляло 1 : 1. Мы считаем, что при этих условиях толщина поверхностных пленок сопоставима с толщиной стекловолокна. Толщины пленок полистирола, содержащих 50% стекловолокна, составляли 0,1—0,3 мм.

Аналогичным образом готовили пленки желатины, содержащей стекловолокно. Техническую желатину предварительно очищали от низкомолекулярных примесей отмывкой в воде.

Измерения величины набухания чистых пленок и пленок, содержащих стекловолокно, проводили объемным методом. Применили набухометр конструкции Догадкина. Расчет ошибок измерений показал, что их величина значительно ниже величины наблюдаемых эффектов.

Набухание желатины проводили в воде, набухание полистирола — в смеси 30% толуола с 70% метанола по объему. В таком смешанном растворителе происходило только набухание и не наблюдалось перехода полимера в раствор, что было установлено рефрактометрически.

Температуру стеклования полистирола определяли дилатометрически. Нами применялась методика, описанная в [4]. Дилатометр, заполненный полимером, и ртуть откачивали в вакууме в течение нескольких часов для удаления воздуха, после чего в вакууме происходило заполнение дилатометра ртутью. Далее дилатометр отсоединяли от вакуумной установки и помещали в термостат, в котором температура поднималась со скоростью 1° за 15 мин. Количество полистирола в дилатометре составляло 4—5 г; объем дилатометра ~ 15 мл. Калиброванный капилляр дилатометра имел диаметр 0,8 мм.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены данные о зависимости объема воды, поглощенной при набухании, от времени для свободных пленок желатины и пленок желатины, содержащих стекловолокно. В последнем случае расчет величины набухания проводили на фактический вес желатины в исследованной пленке с волокном. Как видно из приведенных данных, кинетика набухания зависит от толщины исследованных образцов, а равновесная величина от них не зависит. Существенным является то обстоятельство, что скорость установления равновесия набухания пленок желатины, находящихся на поверхности стекловолокна, значительно выше скорости набухания свободных пленок, а равновесная величина набухания примерно в 2,5 раза ниже.

Данные о набухании свободных пленок полистирола и пленок, находящихся на поверхности стекловолокна, приведены на рис. 2. Как видно из приводимых данных, в этом случае наблюдается противоположная картина и равновесная степень набухания пленок, находящихся на поверхности, примерно в 2 раза выше степени набухания свободных пленок.

Мы полагаем, что приведенные данные отчетливо указывают на оп-

<sup>1</sup> Выражаем благодарность Г. А. Ковтуненко за представление стекловолокна для исследования.

ределенные изменения в структуре исследованных пленок, происходящие при взаимодействии полимера с поверхностью. Снижение степени

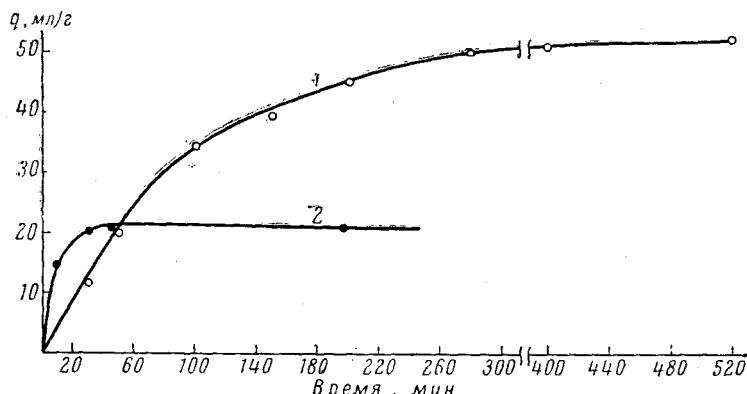


Рис. 1. Зависимость степени набухания желатины в воде в мл/г от времени:

1 — свободная желатина; 2 — желатина на поверхности стекловолокна

набухания желатины, находящейся на поверхности стекловолокна, можно легко объяснить, исходя из известного факта хорошей адгезии желатины к стеклянной поверхности. Сильное взаимодействие молекул желатины с поверхностью, определяемое ее химической природой, приводит к ограничению подвижности отдельных участков полимерной цепи, что эквивалентно образованию дополнительного числа межмолекулярных

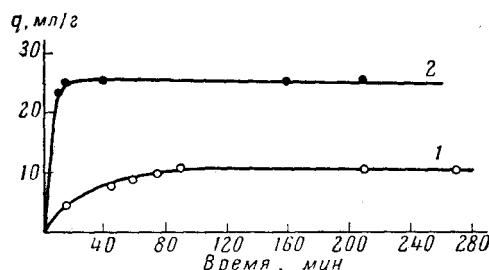


Рис. 2. Зависимость степени набухания полистирола в смеси метанол — толуол в мл/г от времени:

1 — свободный полистирол; 2 — полистирол на стекловолокне

связей, препятствующих набуханию. В данном случае влияние поверхности аналогично влиянию введения добавок, способствующих образованию межмолекулярных связей и ограничивающих набухание [5]. Можно было предположить, что аналогичная картина, хотя может быть и менее заметно выраженная, будет наблюдаться и для полистирола. Однако полученные нами экспериментальные данные указывают на увеличение степени набухания полистирола, находящегося на поверхности, что может быть связано только с уменьшением степени межмолекулярного взаимодействия молекул в пленках полистирола, находящихся на поверхности, т. е. с большей рыхлостью их упаковки и с отсутствием сильного взаимодействия с поверхностью, ограничивающей гибкость цепей. Это может быть объяснено наличием определенной плоскостной ориентации молекул в слое, прилегающем к поверхности. Явление плоскостной ориентации полимера в слое, прилегающем к подложке и приводящей к снижению плотности упаковки молекул в этом слое, было отчетливо показано в работе Козлова и Коростылева [6]. Можно предположить, что определенное взаимодействие с поверхностью препятствует протеканию релаксационных процессов при формировании пленки на поверхности, следствием чего является менее плотная упаковка молекул в поверхностном слое.

Меньшая плотность упаковки, как об этом можно судить на основании

термохимических данных [7], означает, что в полимере, находящемся в стеклообразном состоянии, большие участки цепей остаются не связанными друг с другом, что должно оказаться на свойствах уже сформированной поверхностной пленки. В таких рыхло упакованных полимерах релаксационные процессы должны облегчаться, что, в частности, было показано в работах Лазуркина [8]. Облегчение протекания релаксационных процессов должно привести к снижению температуры стеклования. Для проверки этого предположения нами были определены температуры стеклования полистирола в виде свободных тонких пленок и пленок, находящихся на поверхности стекловолокна. На рис. 3 представлены зависимости изменения объема полимера от температуры, из которых определены температуры стеклования. Для чистого полистирола найденная температура стеклования составляет 80,4°, в хорошем соответствии с литературными данными. Для пленок полистирола, находящихся на поверхности стекловолокна, температура стеклования равна 74,2°. Такое значительное снижение температуры стеклования, как нам кажется, подтверждает правильность сделанного нами на основании данных о набухании предположения о рыхлой упаковке полистирола, находящегося на поверхности стекловолокна. Возможно также, что наблюдавшееся снижение температуры стеклования связано с напряженным состоянием цепей полистирола на поверхности, что способствует снижению температуры стеклования [9, 10]. Однако только этим предположением нельзя объяснить одновременно данные о набухании. Можно допустить, что при пластификации полистирола, находящегося на поверхности стекла, были бы созданы условия для более плотной его упаковки, и снижения температуры стеклования не наблюдалось бы. Действительно, опыты, проведенные с пленками полистирола, содержащими 15% пластификатора (диметилфталата), показали, что найденные дилатометрически температуры стеклования в обоих случаях совпадают и равны 56,8°.

Существенным выводом из изложенных результатов является то, что изменение свойств полимера на поверхности затрагивает не только непосредственно прилегающие к поверхности слои, но и слои, удаленные от поверхности. Если бы изменения касались только непосредственно прилегающих слоев, мы не могли бы обнаружить изменения макроскопических свойств. Это явление, очевидно, связано с взаимодействием с поверхностью не отдельных макромолекул, что маловероятно в случае нанесения пленок из достаточно концентрированных растворов, а с определенным взаимодействием поверхности со вторичными образованиями, присутствующими в растворе, например с пачками цепей. На основании данных работ Каргина и сотрудников [11] можно заключить, что взаимодействие поверхности с одной из молекул, входящих в пачку, влияет на поведение всех молекул этой пачки.

Таким образом, очевидно, что свойства полимера в тонком слое на границе с твердой поверхностью не могут быть тождественны со свойствами полимера в объеме.

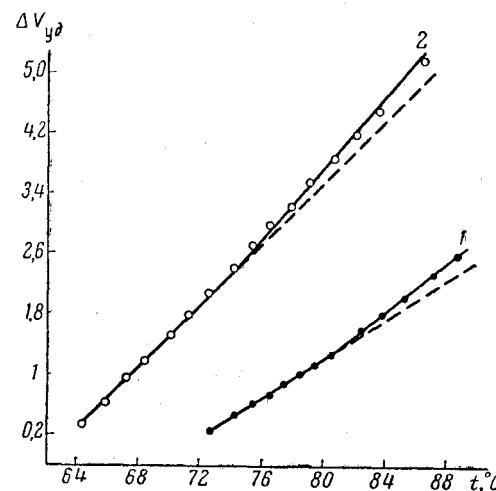


Рис. 3. Зависимость изменения объема пленок полистирола от температуры:

1 — свободные пленки; 2 — пленки, находящиеся на поверхности стекловолокна

Очевидно, что в зависимости от характера взаимодействия полимера с поверхностью должны изменяться не только физико-химические свойства полимера, но и его механические свойства.

Следовательно, понимание механизма армирующего действия не может быть достигнуто без учета изменения свойств полимера на границе раздела с твердой поверхностью. В частности, при рассмотрении процесса перераспределения механических напряжений в армированных пластиках необходимо учитывать изменение механических свойств и релаксационного поведения полимера.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В. А. Каргину и П. В. Козлову за ценные указания при обсуждении результатов.

### Выводы

1. Исследовано набухание тонких пленок желатины и полистирола, находящихся на поверхности стекловолокна. Показано, что в случае желатины степень набухания уменьшается по сравнению с набуханием свободных пленок, а в случае полистирола — возрастает.

2. Показано заметное снижение температуры стеклования полистирола, находящегося на поверхности стеклянного волокна, что связано с большей рыхлостью его упаковки на поверхности.

3. Высказано предположение о том, что отличия свойств полимера в тонком слое на твердой поверхности от свойств тонких свободных пленок связаны с определенным взаимодействием с поверхностью стекла пачек полимерных цепей.

Институт общей и неорганической  
химии АН БССР

Поступила в редакцию  
6 VI 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Буров, Г. Д. Андреевская, Синтетические волокнистые анизотропные структуры, Изд. АН СССР, 1952.
2. А. Л. Рабинович, Высокомолек. соед., 1, 998, 1959.
3. В. А. Каргин, М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, Высокомолек. соед., 1, 1074, 1959.
4. L. Magkerg, R. Eagly, J. Polymer Sci., 38, 369, 1959.
5. В. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 16, 109, 1954.
6. П. В. Козлов, Б. Н. Коростылев, Ж. физ. химии, 31, 653, 1957.
7. Ю. С. Липатов, В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 30, 1202, 1956.
8. Ю. С. Лазуркин, Докторская диссертация, М., 1954.
9. Ю. С. Липатов, В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 32, 131, 1958.
10. А. В. Сидорович, В. С. Ващенко, Е. В. Кувшинский, Ж. техн. физики, 29, 514, 1959.
11. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, Докл. АН СССР, 122, 97, 1958.

### INVESTIGATION OF POLYMER-FILLER INTERACTION.

#### I. ON THE CHANGE IN PROPERTIES OF SOME POLYMERS ATTACHED TO A GLASS SURFACE

*Yu. S. Lipatov, G. M. Pavluchenko*

#### Summary

A study has been made of the swelling of thin gelatine and polystyrene films and of the same films applied to a glass fiber surface. It has been shown that the degree of swelling of gelatine on the surface is lowered in comparison with the free gelatine whereas in the case of polystyrene it is augmented. A fall in the glass transition temperature of polystyrene from 80. 4° for the free polymer to 74.6° for that on the glass surface has also been found to take place. Based on the results it has been concluded that there is a significant change in properties of polymers in the form of thin films on the surface. This is due to interaction of the glass surface with the packets of molecular chains.