

УДК 678.01 : 53

## РЕЛАКСАЦИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОСЛОЙКАХ

*Ю. М. Малинский*

Специфика свойств полимеров, находящихся в тонких слоях (толщиной от 1 до 20—30 мк), контактирующих с твердой поверхностью, заслуживает внимания в связи с тем, что физико-химические основы соединения рецептур, а также технологии переработки и применения наполненных полимерных материалов, пеноцластов, kleев и лакокрасочных

покрытий не могут быть созданы без понимания структуры таких слоев и их поведения в условиях эксплуатации.

Еще 30 с лишним лет назад Ребиндер [1] высказал идею об «особом пленочном состоянии», в которое полимеры способны переходить в результате их адсорбции на частицах наполнителя.

Около 20 лет назад, на 6-й конференции по высокомолекулярным соединениям, Дерягин и Захаваева доложили о том, что вблизи поверхности кварца на расстоянии нескольких микрон от нее вязкость полиэфиров значительно выше, чем в объеме [2].

В опубликованной в последние несколько лет серии работ Липатов с сотр., используя ряд физических и физико-химических методов, показали [3], что слои атактических полистирола и полиметилметакрилата, прилегающие к поверхности частиц стеклянного или кварцевого наполнителя, имеют меньшую плотность упаковки, чем плотность упаковки в масле полимера; по Липатову подвижность структурных элементов в таких слоях,

Рис. 1. Зависимость разрушающей нагрузки при испытании kleевых соединений стекло — поливинилакрилат — стекло от температуры (объяснение кривых в тексте)

определяющая релаксационное поведение полимера, понижается в результате как адсорбционного взаимодействия макромолекул и пачек с поверхностью наполнителя, так и в результате чисто стерических препятствий.

В наших исследованиях температурной зависимости прочности kleевых соединений, работающих на оттир, мы также наблюдали влияние поверхности подложки на скорость релаксационных процессов в kleевом слое [4]. На рис. 1 представлены кривые зависимости разрушающей нагрузки от температуры испытания kleевых соединений стекло — поливинилакрилат — стекло. Аномальное повышение прочности при повышении температуры вблизи области стеклования мы объяснили резким ускорением релаксационных процессов в этой области температур, приводящим к снижению перенапряжения в вершине растущей трещины. При переходе от kleевых соединений с толщиной полимерной про-

слойки 30 мк (кривая 1) к соединениям с толщиной прослойки 3 мк (кривая 2) наблюдалось смещение максимума на 10° в сторону более высоких температур. Аналогичное, но несколько меньшее смещение имело место, если вместо гомогенного поливинилацетата использовали наполненный поливинилацетат; так, при введении 25 об.% корунда (с частицами диаметром 6 мк), максимум сместился на 5° (кривая 3). По грубой оценке минимальная толщина прослоек между частицами наполнителя в этом случае составляла 2 мк. Таким образом, в этих экспериментах наблюдалось повышение температуры стеклования при переходе от сравнительно толстых слоев полимера к тонким слоям толщиной в несколько микрон.

Естественно ожидать, что адсорбционное взаимодействие полимера с твердой поверхностью окажет влияние и на процессы кристаллизации в тонких прослойках.

Действительно, нами было показано [5], что в пленках гуттаперчи, закристаллизованных из расплава между двумя стеклами, наблюдается резкая и весьма своеобразная зависимость структуры пленки от ее толщины. На рис. 2 представлены микрофотографии трех смежных участков пленки гуттаперчи, толщина которой постепенно возрастает от нижней части этой «панорамы» к верхней. При толщине пленки менее 1—2 мк в световом микроскопе вообще никакие структуры не наблюдаются; в скрещенных поляризаторах пленка однородно темная. При несколько больших толщинах возникают несовершенные структуры, затем по мере увеличения толщины пленки наблюдаются хорошо сформировавшиеся сферолиты, размер которых изменяется, проходя через максимум при некоторой толщине, а затем перестает зависеть от толщины (рис. 3). Такого же типа зависимость объема сферолитов от толщины пленки наблюдали для изотактического полипропилена и трибензоата целлюлозы; в случае изотактического полистирола с ростом толщины пленки от 1—2 до 6—8 мк диаметр сферолитов возрастал, а затем оставался неизменным [6].

Аналогичную экстремальную зависимость объема сферолитов от толщины прослойки мы наблюдали в тех опытах, когда эту толщину варьировали путем изменения степени наполнения полипропилена стеклянным порошком (рис. 4). Для выяснения причин такой экстремальной зависимости мы при помощи микрокиносъемки изучали влияние толщины полимерной прослойки на кинетику кристаллизации полимера.

Для изотактического полипропилена установлено, что и линейная скорость роста сферолитов, и скорость зародышеобразования зависят от



Рис. 2. Зависимость структуры гуттаперчи от толщины прослойки (в нижней части фотографии видна оптически пустая область, соответствующая толщине прослойки около 1 мк)

толщины пленки (рис. 5). Скорость линейного роста возрастает с толщиной и достигает постоянного значения при толщине пленки 28 мк; примерно при этой же толщине находится минимум на кривой скорости зародышеобразования, рассчитанной на единицу объема. Увеличение линейной скорости роста сферолитов и уменьшение скорости зародышеобразования в области толщин ниже 28 мк приводят к значительному росту объема сферолитов с утолщением плен-

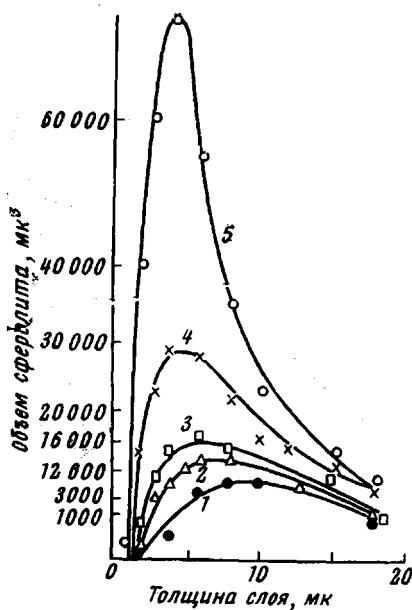


Рис. 3. Зависимость объема сферолитов гуттаперчи от толщины прослойки  $l$  для различных исходных температур расплава:

1 — 100; 2 — 120; 3 — 145; 4 — 200;  
5 — 240°

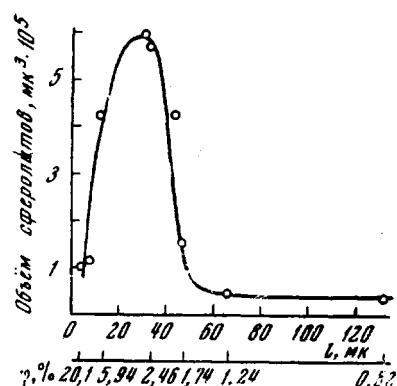


Рис. 4. Зависимость объема сферолитов полипропилена от расстояния между частицами наполнителя; нижняя ось абсцисс — объемная доля наполнителя

ки в этом интервале толщин; при дальнейшем увеличении толщины постоянство линейной скорости роста и увеличение в некотором интервале толщин скорости зародышеобразования приводят к уменьшению объема сферолитов. Естественно, что наблюдаемое при еще больших толщинах постоянство скоростей роста и зародышеобразования приводят к неизменности объема сферолитов.

Снижение линейной скорости роста сферолитов при приближении к твердой поверхности следует объяснить снижением подвижности структурных элементов (пачек и более совершенных образований), из которых строится сферолит. Экстремальный характер кривой скорости зародышеобразования можно объяснить следующим образом. В области толщин прослойки ниже 28 мк зародышеобразование почти полностью определяется зародышеобразующим действием твердой поверхности; поэтому с увеличением толщины прослойки скорость зародышеобразования, рассчитанная на единицу поверхности, возрастает очень слабо — значительно медленнее толщины прослойки, что приводит к снижению скорости зародышеобразования, рассчитанной на единицу объема. В области толщин от 28 до 50 мк возрастает доля зародышеобразования, не связанного с зародышеобразующим действием поверхности, в результате чего растут оба значения скорости зародышеобразования — и на единицу поверхности, и на единицу объема.

Поведение гуттаперчи было полностью аналогичным поведению полипропилена.

Для того чтобы независимым путем оценить толщину слоя полимера, на подвижность которого влияет прилегающая к нему твердая поверх-

ность, мы измеряли вязкость супензий твердого порошкообразного наполнителя в растворах и расплаве гуттаперчи [7]. Пользуясь законом Эйнштейна, связывающим вязкость супензий с объемной долей супенсированного вещества, мы рассчитали из экспериментальных данных гидродинамически-эффективный диаметр частиц наполнителя и отсюда толщину слоя полимера, перемещающегося при измерениях вязкости как единое целое с частицей наполнителя. Для расплава гуттаперчи при 75°

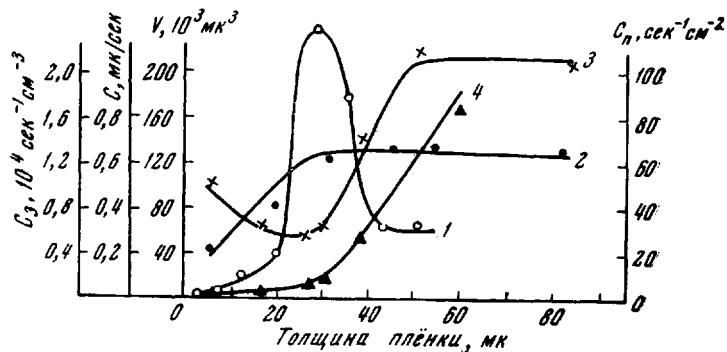


Рис. 5. Влияние толщины прослойки полипропилена на объем сферолитов  $V$  (1), линейную скорость роста сферолитов  $C$  (2) и скорость зародышеобразования: скорость рассчитана на единицу объема полимера  $C_3$  (3) и на единицу поверхности образца  $C_n$  (4).

этот слой на частицах стеклянного порошка имел толщину 8 мк — величину, соизмеримую с теми толщинами, в пределах которых в наших опытах по кристаллизации оказывается влияние поверхности.

Выше уже отмечалось, что полимерные прослойки толщиной меньше 1—2 мк в световом микроскопе были оптически пустыми. Это наблюдалось и в тех экспериментах, где прослойка была заключена между двумя плоскими или почти плоскими поверхностями больших размеров, например, между двумя покровными стеклами, и тогда, когда прослойка была ограничена поверхностями частиц порошкообразного наполнителя. Рентгенографическое исследование высоконаполненных образцов полипропилена, содержащего около 60 об. % стеклянного порошка с частицами диаметром 5 мк, показало, что изотактический полипропилен в прослойках толщиной порядка микрона и меньше аморфен. Наши старания закристаллизовать такие наполненные системы путем выдержки их в течение 5 час. при оптимальной температуре кристаллизации ничего не изменили [8]. Исследование этих образцов методом дифференциального термического анализа также не обнаружило в них кристалличности [6].

Выше приведенные данные о влиянии поверхности стекла на кристаллизацию некоторых полимеров находятся в кажущемся противоречии с широко известными в настоящее время фактами зародышеобразующего действия поверхности многих органических и неорганических веществ [9]. Это кажущееся противоречие можно разрешить следующим образом. Совокупность результатов исследований многих авторов позволяет утверждать, что граничные слои полимера отличаются от полимера в объеме не только пониженной скоростью релаксации, но и меньшей плотностью упаковки и частичной ориентацией. Ориентация способствует зародышеобразованию, а энергетическое взаимодействие с поверхностью и пониженная плотность упаковки препятствуют этому процессу также, как и росту кристаллических структур. Различное влияние указанных факторов в различных системах полимер — поверхность твердого тела и является причиной того, что в одних случаях эта поверхность способ-

ствует зародышеобразованию, в других — замедляет или даже полностью подавляет этот процесс.

Можно предположить, что сильное адсорбционное взаимодействие полимера с поверхностью твердого тела замедляет кристаллизационные процессы, очень слабое — не влияет на них; при умеренном взаимодействии можно ожидать, что поверхность инородного тела будет проявлять зародышеобразующее действие.

Возможно, что в изученной нами системе полипропилен — стекло адсорбционное взаимодействие структурных единиц расплава с твердой поверхностью настолько велико, что из-за больших величин энергии активации кристаллизационных процессов в пристенных слоях полимера скорость этих процессов ничтожно мала.

Адсорбционное взаимодействие полимера с твердой поверхностью может не только снизить подвижность структурных элементов расплава, но и изменить температуру перехода полимерный кристалл — жидкость в результате воздействия на величины  $\Delta H_{\text{плавл}}$  и  $\Delta S_{\text{плавл}}$  (как известно  $T_{\text{плавл}} = \Delta H_{\text{плавл}} / \Delta S_{\text{плавл}}$ , где  $T_{\text{плавл}}$  — температура плавления,  $\Delta H_{\text{плавл}}$  и  $\Delta S_{\text{плавл}}$  — изменения теплосодержания и энтропии полимера при фазовом переходе). Если  $T_{\text{плавл}}$  становится ниже комнатной температуры, то аморфное состояние полимера при этой температуре термодинамически равновесно, если же  $T_{\text{плавл}}$  выше комнатной, то аморфность полимера указывает на то, что кристаллизация не прошла по кинетическим причинам — из-за чрезмерно большой вязкости полимера.

Не исключено также, что аморфность полимера в тонких прослойках обусловлена чисто стерическими ограничениями, накладываемыми твердыми поверхностями на возможность развития зародышей кристаллических полимерных образований.

В настоящее время нет данных, позволяющих решить вопрос о том, является ли в исследованных нами системах аморфное состояние полимеров в тонких прослойках равновесным или нет.

Представляют интерес наблюдавшиеся нами особенности поведения тонких полимерных слоев, связанные с так называемой «памятью», которую проявляют расплавы полимеров. Мы изучали кристаллизацию пленок полипропилена различной толщины, полученных из ксилюльного раствора на поверхности стекла или фторопласта-4 (политетрафторэтилена);

#### Влияние природы подложки и температуры расплава полипропилена на кристаллизацию тонких пленок

Поверхность, на которой:		Температура расплава, °С	Наличие зависимости скорости линейного роста структур от толщины пленки
получена пленка	криSTALLИЗУЕТСЯ ПОЛИМЕР		
Стекло	Стекло	210	Есть
То же	ПТФЭ	210	То же
»	То же	280	Нет
ПТФЭ	Стекло	210	То же
То же	То же	280	Есть

одной своей поверхностью такая пленка контактировала с воздухом. Если пленку, полученную на стекле, переносили на стекло или фторопласт-4, плавили на этой новой подложке, доводя температуру расплава до 210° и выдерживая при этой температуре 5 мин., то при кристаллизации (135°) в обоих случаях — на стекле и фторопласте наблюдалась такая же по характеру зависимость скорости роста сферолитов от толщины пленки, как и в случае прослойки, зажатой между двумя стеклянными поверхностями. Если же на стекло переносили пленку, полученную на фторопласте-4, то при этом режиме термообработки (температура расплава 210°, температура кристаллизации 135°) скорость роста сферолитов уже

не зависела от толщины, что характерно для пленок, контактирующих с поверхностью фторопласта-4, проявляющей, как известно, очень слабое взаимодействие с расплавами полимеров. Наконец, если пленку, полученную на фторопласте-4, плавили на стекле при  $280^{\circ}$ , то линейная скорость роста сферолитов опять проявляла знакомую зависимость от толщины. Эти результаты сведены в таблицу. Таким образом, в расплаве полипропилена по крайней мере до  $210^{\circ}$  (при времени выдержки 5 мин.) сохраняется то взаимное расположение структурных элементов, которое возникло при образовании исходной пленки из раствора.

Подводя итог всему изложенному, следует сказать, что физическое взаимодействие полимера с твердой поверхностью может оказывать большое влияние на процессы релаксации и структурообразования в тонких полимерных прослойках. Установление того факта, что в очень тонких прослойках изотактический полипропилен аморфен, может положить начало новому способу модификации полимерных материалов.

### Выводы

1. Исследована зависимость кинетики кристаллизации и морфологии гуттаперчи, изотактических полипропилена и полистирола и трибензоата целлюлозы от толщины полимерной прослойки (в области толщин от 1 до 50  $\mu\text{m}$ ).

2. Высказано предположение, что адсорбционное взаимодействие полимера с твердой поверхностью может замедлять кристаллизацию в адсорбированном слое.

3. Показано, что центры кристаллизации, образовавшиеся в поверхностном слое пленки полипропилена на границе с твердой поверхностью, сохраняются при температуре на  $45^{\circ}$  выше температуры плавления не меньше 5 мин. и определяют последующее структурообразование в пленке.

4. Показано, что адсорбированный на стекле слой полимера может иметь толщину несколько микрон.

5. Обнаружено, что прослойки изотактического полипропилена толщиной менее 1,5  $\mu\text{m}$  аморфны. Этот факт позволяет наметить новые пути модификации структуры материалов на основе кристаллических полимеров.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
12 X 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, серия химич., 1936, 639.
2. Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаваева, Сб. Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 222.
3. Ю. С. Липатов, Докл. АН СССР, 143, 1142, 1962; Высокомолек. соед., 7, 1430, 1965; Ю. С. Липатов, Т. Э. Геллер, там же, 8, 592, 1966; Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Колloidн. ж., 27, 435, 1965.
4. Ю. М. Малинский, В. В. Прокопенко, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1832, 1964.
5. Ю. М. Малинский, Т. Т. Орловская, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 160, 1128, 1965.
6. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Н. М. Титова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 786, 1968.
7. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Л. И. Иванова, Г. В. Виноградов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1886, 1966.
8. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Высокомолек. соед., Б9, 500, 1967.
9. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964; В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. Я. Рапопорт-Молодцова, там же, 156, 1406, 1964.

**RELAXATION AND STRUCTURES RISING  
IN THIN POLYMER FILMS**

***Yu. M. Malinskii***

**S u m m a r y**

Kinetics of crystallization and morphology of guttapercha, isotactic polypropylene and polystyrene and of cellulose tribenzoate have been studied in dependence on thickness of polymer layer (from 1 to 50 mk). Adsorption interaction of polymer with solid surface can impede relaxation processes and crystallization in the adsorption layer. Crystallization nuclei in polypropylene on the boundary with solid surface are remained at temperature 45° above melting temperature for not less than 5 min and determine the following development of structure rising in the film. Adsorption layer of polymer on glass surface can have thickness of several microns. Layers of isotactic polypropylene less than 1,5 mk thick are amorphous. It enables to trace novel way of modification of crystalline polymer structure.

---