

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

1968

№ 4

УДК 678.01:53

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ  
В ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Н. М. Титова,  
В. А. Каргин

В настоящее время все шире применяются материалы и конструкции, в которых полимеры используют в тонких слоях. Это пенопласты и пенорезины, наполненные, в частности, армированные системы, покрытия, клеевые соединения. В отличие от свойств полимеров в блоке, поведение полимеров в тонких прослойках изучено мало.

В последние годы установлено [1—3], что полимеры представляют собой не гомогенные, а структурированные системы, причем размеры существующих в них структурных элементов иногда соизмеримы с толщиной применяемых полимерных слоев. В связи с этим встала задача об исследовании процессов структурообразования в тонких слоях полимеров (толщиной от 1 мк и выше).

**Зависимость размеров сферолитов от толщины полимерной пленки.** Ранее было показано [4], что размер образующихся в полимерной прослойке надмолекулярных структур зависит от толщины прослойки и зависимость эта имеет экстремальный характер. При увеличении толщины пленки размер сферолитов возрастает до максимального значения, затем при дальнейшем утолщении пленки уменьшается и, наконец, перестает зависеть от ее толщины.

Возможной причиной уменьшения размеров сферолитов при увеличении толщины пленки выше значения, соответствующего максимальному объему сферолитов, является чисто пространственное взаимное влияние смежных сферолитов друг на друга, приводящее к ограничению их роста. Для проверки этого предположения мы провели серию опытов с пленками гуттаперчи, пластифицированной трансформаторным маслом (ВМ-3). Смеси масла с расплавленной гуттаперчей готовили при 80°. Затем каплю смеси наносили на покровное стекло, прижимали сверху стеклянной линзой малой кривизны ( $R = 10 \text{ м}$ ) и подвергали термообработке. В этих препаратах сферолиты не контактировали друг с другом, будучи разделенными прослойками масла значительной толщины. Вид кривой зависимости размеров сферолитов \* от толщины пленки оставался таким же, как и в опытах без масла [4], положение максимума не изменилось, однако максимальный размер сферолитов сильно увеличился (от 50 до 200 мк) (рис. 1, кривая 1). Очевидно, введение пластификатора не влияет на характер зависимости размеров сферолитов от толщины полимерной пленки. Следовательно, взаимное влияние смежных сферолитов, ограничивающее их рост, не является причиной экстремального хода кривой зависимости объема сферолитов от толщины пленки.

\* Диаметр сферолитов определяли при помощи микрографии путем вычисления среднего диаметра сферолитов, заполняющих площадь кадра; брали среднее значение из двух-трех кадров.

Зависимость размеров сферолитов от количества пластификатора (рис. 2) также экстремальна, причем самые большие сферолиты получаются, когда объемная доля гуттаперчи в смеси ( $\varphi$ ) равна 0,5 (толщина пленки в этих образцах  $\sim 20 \text{ мк}$ ). Видимо, добавление масла в малых количествах уменьшает вязкость системы, облегчая диффузию подвижных структурных элементов и рост сферолитов. По мере увеличения количества пластификатора в смесях с объемной долей гуттаперчи менее 0,5 размер сферолитов уменьшается в результате того, что недостаточно полимера для их дальнейшего роста. Аналогичное влияние пластификатора на кристаллизацию гуттаперчи наблюдал Шуур [5].

Естественно было предположить, что зависимость объ-

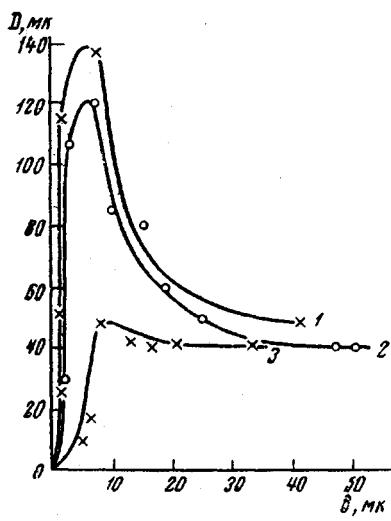


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость диаметра сферолитов ( $D$ ) пластифицированной ( $\varphi = 0,5$ ) гуттаперчи от толщины пленки ( $\delta$ ):  
1 — без наполнителя; 2 — наполнитель — 10 вес.-% стеклянного порошка;  
3 — наполнитель — индиго (0,2 вес.-%)

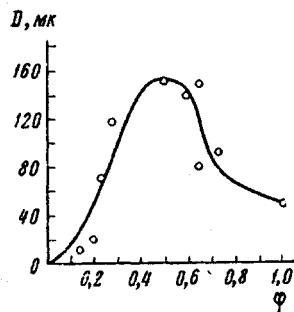


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость диаметра сферолитов  $D$  от объемной доли полимера ( $\varphi$ ) в смеси с маслом; толщина пленок  $\sim 20 \text{ мк}$

ема сферолитов от толщины пленки полимера обусловлена влиянием ограничивающей поверхности стекла, задерживающей рост зародышей кристаллизации в прилегающем к ней слое полимера [6]. Для проверки этого предположения провели серию опытов с пленками наполненной гуттаперчи. В качестве наполнителя применяли стеклянный порошок с частицами со средним диаметром 10  $\mu\text{м}$  и кристаллы индиго (как известно [7], активного зародышеобразователя). Как и ранее, пленки получали и подвергали термообработке между поверхностями покровного стекла и плосковыпуклой линзы. Условия термообработки образцов были постоянными (при 200° — 1 час; 40° — 2 часа). Кривая 3 на рис. 1 описывает зависимость диаметра сферолитов от толщины пленки гуттаперчи, наполненной кристаллами индиго. Видно, что характер зависимости отличается от представленного кривой 1 для пленки без наполнителя. Правая ветвь кривой сглаживается, и кривая экстремального вида становится кривой с насыщением. Очевидно, наполнитель — зародышеобразователь подавляет влияние поверхности стекла, которая задерживает кристаллизацию в прилегающем к ней слое полимера. В случае наполнения частицами стекла, не являющимися в данных условиях зародышеобразователем (кривая 2), сферолиты выросли до 120  $\mu\text{м}$  по диаметру, и зависимость размеров сферолитов от толщины пленки снова оказалась экстремальной.

Эти факты подтвердили справедливость предположения о задержке кристаллизации полимерной прослойки вблизи поверхности стекла. Для

экончательного доказательства этого предположения и выяснения механизма влияния твердой поверхности на кристаллизацию полимера в прилегающем к ней слое была изучена кинетика кристаллизации тонких полимерных прослоек.

**Кинетика изотермической кристаллизации тонких полимерных прослоек.** Кинетические исследования проводили при помощи микрокиносъемки (установка МКУ-1). Пленки изотактического полипропилена (фирмы ICI), помещенные между покровными стеклами, плавили 10 мин. при  $210^{\circ}$ , затем быстро переносили на нагревательный столик микроскопа, где проводили кристаллизацию при  $135^{\circ}$ . Киносъемку проводили со скоростью 1 кадр/сек; увеличение  $\times 100$ .

Скорость радиального роста сферолитов определяли при помощи измерений их линейных размеров на проекциях последовательных кадров. Точность измерения диаметра сферолитов составляла  $\pm 2 \text{ мк}$ . Одновременно определяли скорость зародышеобразования, наблюдая за изменением числа зародышей в поле зрения микроскопа в процессе кристаллизации. На рис. 3, а приведены кривые зависимости объема сферолитов (1), линейной скорости их роста  $C_1$  (2), скорости зародышеобразования, рассчитанной на единицу объема  $C_3$  (3) и скорости зародышеобразования, рассчитанной на единицу поверхности  $C_n$  (4), от толщины пленки.

Скорость линейного роста сферолитов возрастает с увеличением толщины пленки и достигает постоянного значения при толщине около  $28 \text{ мк}$  (точка А), причем этому же значению толщины соответствует минимум на кривой (3) зависимости  $C_3$  от толщины. В пленках толщиной до  $1-1,5 \text{ мк}$  нет структур, видимых в световой микроскоп. По мере возрастания толщины пленки от  $1-1,5$  до  $28 \text{ мк}$  объем сферолитов увеличивается до максимального, так как резко возрастает скорость их линейного роста и уменьшается скорость зародышеобразования. Толщина  $28 \text{ мк}$  соответствует максимум кривой 1, переход на горизонталь кривой 2, минимум кривой 3 и точка изменения наклона кривой 4. При дальнейшем утолщении пленки объем сферолитов уменьшается, так как в этой области скорость зародышеобразования резко возрастает, тогда как линейная скорость роста сферолитов постоянна. При толщине пленки, превышающей  $50 \text{ мк}$ , размер сферолитов постоянен, так как скорости их зародышеобразования и линейного роста не зависят от толщины пленки.

Рис. 3: Кривые зависимости объема сферолитов (1) полипропилена (а) и гуттаперчи (б), скорости их линейного роста  $C_1$  (2), скорости зародышеобразования, рассчитанной на единицу объема  $C_3$  (3) и скорости зародышеобразования, рассчитанной на единицу поверхности  $C_n$  (4), от толщины пленки

личением толщины пленки и достигает постоянного значения при толщине около  $28 \text{ мк}$  (точка А), причем этому же значению толщины соответствует минимум на кривой (3) зависимости  $C_3$  от толщины. В пленках толщиной до  $1-1,5 \text{ мк}$  нет структур, видимых в световой микроскоп. По мере возрастания толщины пленки от  $1-1,5$  до  $28 \text{ мк}$  объем сферолитов увеличивается до максимального, так как резко возрастает скорость их линейного роста и уменьшается скорость зародышеобразования. Толщина  $28 \text{ мк}$  соответствует максимум кривой 1, переход на горизонталь кривой 2, минимум кривой 3 и точка изменения наклона кривой 4. При дальнейшем утолщении пленки объем сферолитов уменьшается, так как в этой области скорость зародышеобразования резко возрастает, тогда как линейная скорость роста сферолитов постоянна. При толщине пленки, превышающей  $50 \text{ мк}$ , размер сферолитов постоянен, так как скорости их зародышеобразования и линейного роста не зависят от толщины пленки.

Такие же опыты по изотермической кристаллизации изотактического полистирола, гуттаперчи и трибензоата целлюлозы в прослойках между двумя стеклянными поверхностями дали результаты, аналогичные предыдущим. На рис. 3, б представлены соответствующие кривые для гутта-

церчи. (Образцы гуттаперчи выдерживали при  $100^{\circ}$  15 мин., а затем кристаллизовали при  $40^{\circ}$ .) Сферолиты с максимальным объемом наблюдаются в пленке толщиной 8—9 мк, и при этой же толщине пленки скорость линейного роста сферолитов достигает постоянной величины, а скорость зародышеобразования на единицу объема минимальна.

Образцы трибензоата целлюлозы плавили в течение 5 мин. при  $270^{\circ}$  и кристаллизовали при  $230^{\circ}$ . Зависимости объема сферолитов, скоростей их линейного роста и зародышеобразования от толщины пленки по характеру аналогичны полученным для полипропилена (рис. 3, а), но точке А соответствует толщина 8 мк. В трибензоате целлюлозы наблюдаются два типа сферолитов — радиальные и кольцевые, причем последние являются более совершенными структурными образованиями (сначала появляются радиальные, а затем некоторые из них превращаются в кольцевые).

При изучении кристаллизации изотактического полистирола были обнаружены некоторые особенности. При соответствующей термообработке (выдержка расплава 1 час при  $270^{\circ}$ , кристаллизация при  $150^{\circ}$ ) в пленке образуются отдельные сферолиты; полностью весь образец не кристаллизуется. На рис. 4 приведены зависимости диаметра сферолитов, скорости их линейного роста и скорости зародышеобразования от толщины пленки  $\delta$ .

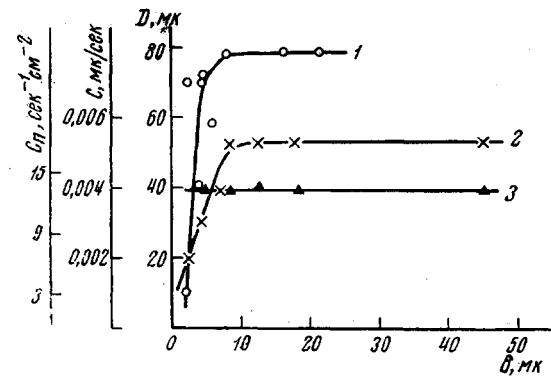


Рис. 4. Кривые зависимости диаметра сферолитов ( $D$ ) полистирола (1), величин  $C$  (2) и  $C_n$  (3) от толщины пленки  $\delta$

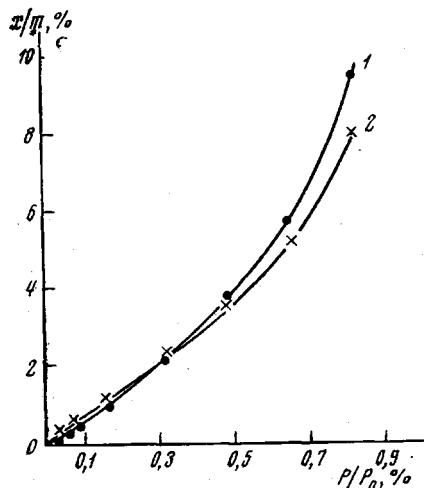


Рис. 5. Изотермы сорбции н-октана при  $26^{\circ}$  пленками полипропилена толщиной 4 (1) и 30 мк (2)

и в случае полистирола поверхность прилегающего к ней слоя полимера и характер кристаллизации в нем.

Для изучения особенностей структуры адсорбированного слоя провели сорбцию паров октана пленками изотактического полипропилена разной толщины (4 и 30 мк) по методике, описанной в [10].

Пленки получали из раствора полипропилена в *o*-ксиоле; растворитель испаряли при 100°.

На рис. 5 приведены изотермы сорбции для этих двух образцов. Большая сорбционная способность тонких пленок по сравнению с пленками толщиной в 30 мк свидетельствует [11] о более рыхлой упаковке элементов структуры в них.

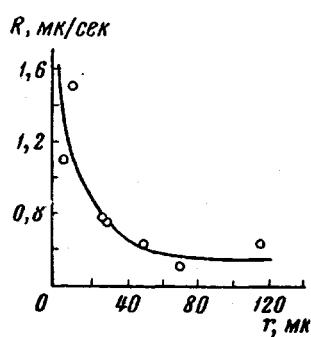


Рис. 6

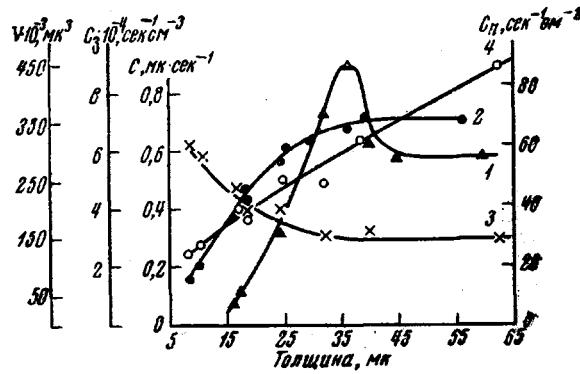
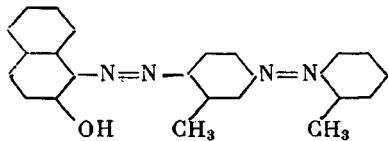


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость скорости растворения частиц красителя (*R*) в расплаве полипропилена от расстояния этих частиц от твердой поверхности (*r*)

Рис. 7. Зависимость объема сферолитов полипропилена (1), величин *C* (2), *C*<sub>3</sub> (3) и *C*<sub>n</sub> (4) от толщины «свободной» пленки

Уже в расплаве проявляется различная плотность упаковки агрегатов молекул полипропилена на границе с твердой поверхностью стекла и вдали от нее. Это было показано следующим опытом. Крупинку жирорастворимого диазокрасителя



со средним диаметром 60 мк помещали в расплаве полипропилена (при 220°) вблизи поверхности стекла. При помощи микрокиноустановки наблюдали за скоростью растворения частицы красителя (*R*) по увеличению расстояния между частицей и поверхностью. На рис. 6 представлена зависимость *R*, мк/сек от расстояния частицы от твердой поверхности.

Видно, что быстрее всего растворяются частицы, расположенные вблизи поверхности в пределах пристенного слоя полимера. Более удаленные частицы растворяются медленнее, а затем скорость их растворения перестает зависеть от расстояния от поверхности. Этот факт можно также объяснить различной плотностью упаковки в пристенном слое и вдали от него.

**Влияние природы подложки на кристаллизацию в тонкой прослойке.** Для выяснения влияния природы твердой поверхности на кинетику кристаллизации на границе твердое тело — расплав проводили кристаллизацию пленок полипропилена на различных подложках. При кристаллизации на полированной поверхности медной пластины зависимость линейной скорости роста сферолитов от толщины пленки имеет тот же вид, как и при кристаллизации на обычной стеклянной поверхности (постоянное значение скорости достигается при толщине пленки ~35 мк). Этому же значению соответствует минимум на кривой зависимости скорости зародышобразования от толщины пленки.

В случае кристаллизации на стеклянных поверхностях, гидрофобизованных парами диметилдихлорсилана, постоянное значение скорости роста сферолитов и минимума на кривой зависимости скорости зародышеобразования от толщины пленки достигается при толщине пленки около 13 мк.

Было проведено исследование зависимости кинетики кристаллизации полипропилена от толщины пленки в пленках, свободно лежащих на различных подложках. Пленки получали из ксиолового раствора на поверхности стекла и политетрафторэтилена (ПТФЭ). Растворитель испаряли при 100°. Плавление пленок и их кристаллизацию проводили на различных подложках при температуре расплава 210 или 280°, времени выдержки — 5 мин., температуре кристаллизации 135°.

При кристаллизации на стекле и ПТФЭ пленки, полученной на стекле и нагретой до 210°, обнаружена такая же зависимость линейной скорости роста сферолитов от толщины пленки, как и в случае пленок, зажатых между двумя стеклянными поверхностями (рис. 3, а).

На рис. 7 приведены кривые зависимости объема сферолитов полипропилена, скорости их линейного роста ( $C$ ) и скоростей зародышеобразо-

Таблица 1

**Влияние природы подложки и температуры расплава полипропилена на кристаллизацию тонких его пленок**

Поверхность, на которой пленка получена	Поверхность, на которой кристаллизуется полимер	Т. расплава, °С	Наличие зависимости скорости линейного роста структур от толщины пленки
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

вания ( $C_3$  и  $C_n$ ) от толщины свободной пленки, лежащей на стекле. Сферолиты наибольшего размера наблюдаются в пленке толщиной 35 мк; этой же толщине соответствуют переход на горизонталь кривой 2 и минимум на кривой 3.

По-видимому, в поверхностном слое пленки после ее плавления и выдержки при 210° в основном сохраняются центры кристаллизации, которые образовались уже в процессе получения этой пленки из раствора на поверхности стекла. При повышении температуры расплава до 280° линейная скорость роста сферолитов в пленке, кристаллизующейся на поверхности ПТФЭ, перестает зависеть от толщины пленки. Это явление связано, очевидно, с так называемой «памятью», которую проявляют расплавы полимеров [12, 13]; оно обнаружено и для пленок, полученных из растворов на поверхности ПТФЭ, при их кристаллизации на стекле (табл. 1).

Эти факты показывают, что при повышении температуры расплава окончательно разрушается исходная структура пленки, определяемая поверхностью, на которой она была получена, и проявляется влияние поверхности, на которой пленка кристаллизуется.

Представляло интерес исключить контакт пленки с твердой поверхностью в процессе кристаллизации. Для этой цели в пластинке из ПТФЭ пробивали отверстия диаметром 0,7—0,8 мм и проводили плавление (при 210 и 280°) и кристаллизацию (при 135°) пленок полипропилена над этими отверстиями; в этих опытах пленка в процессе кристаллизации свободно висела в воздухе.

Оказалось, что и в этом случае после выдержки расплава при 210° скорость линейного роста сферолитов возрастает с утолщением пленки и

достигает постоянного значения (табл. 2) при толщине  $\sim 33 \text{ мк}$ . После выдержки расплава при  $280^\circ$  зависимость скорости линейного роста от толщины пленки исчезает, причем величина этой скорости составляет  $0,85 \text{ мк/сек}$ .

Результаты опытов по кристаллизации полипропилена на различных подложках указывают на определенное влияние природы подложки на этот процесс. Прочность адгезионной связи полипропилена с поверхностью подложки, определенная органолептически, возрастает в ряду: стекло гидрофобизированное — стекло негидрофобизированное — медь. В этой же послед-

Таблица 2

**Влияние природы подложки на параметры кристаллизации тонких пленок полипропилена**

Поверхности, с которыми соприкасается пленка при кристаллизации	Максимальная скорость линейного роста сферолитов $C, \text{мк}\cdot\text{сек}^{-1}$	Толщина пленки, соответствующая максимальному значению $C, \text{мк}$	Получение пленок
2 гидрофобизированных стекла	0,87	13	Из расплава
2 негидрофобизированных стекла	0,74	28	
Медная пластина — воздух	0,67	35	
Негидрофобизированное стекло — воздух	0,7	35	Из раствора на поверхности стекла
ПТФЭ — воздух	0,72	35	
Воздух — воздух	0,95	33	

довательности (при получении пленки из расплава) возрастает значение толщины, соответствующее максимальному объему сферолитов и выходу кривой скорости их роста на горизонталь.

На кристаллизацию пленок, полученных из раствора и переплавленных на различных подложках, решающее влияние оказывает их предыстория. Толщина пленки, соответствующая установившемуся значению скорости роста сферолитов, для исследованных нами систем не зависит от природы подложки ( $\sim 35 \text{ мк}$ ), тогда как скорость роста сферолитов возрастает с уменьшением взаимодействия полимера с подложкой.

**Кристаллизация полипропилена в наполненных системах.** Изучали кинетику кристаллизации в пленках полипропилена, наполненного фракциями порошка стекла с частицами со средним диаметром 3, 5, 8 и  $23 \text{ мк}$  (фракции получали дробным осаждением в воде исходного порошка со средним диаметром частиц  $35 \text{ мк}$ ). Образцы наполненного полипропилена плавили между двумя стеклами, выдерживая при  $210^\circ$  в течение 10 мин., затем быстро переносили на нагревательный столик микроскопа, где проводили кристаллизацию при  $135^\circ$ .

Оказалось, что скорость линейного роста сферолитов уменьшается с увеличением концентрации наполнителя. На рис. 8 представлены зависимости приведенной скорости линейного роста сферолитов  $C_{\text{прив}}$  (отношение скорости роста сферолитов наполненного образца к скорости роста сферолитов чистого полипропилена в тех же условиях) от объемной доли наполнителя ( $\phi$ ). Увеличение концентрации наполнителя, приводящее к уменьшению толщины полимерных прослоек в образце, замедляет структурообразование, что можно объяснить снижением подвижности структурных элементов на поверхности раздела твердое тело — полимер. Точки пересечения кривых с осью абсцисс (рис. 8) соответствуют таким концентрациям наполнителя, при которых структурообразование уже не наблюдается в световой микроскоп, причем эти предельные концентрации возрастают с уменьшением диаметра частиц наполнителя. Такую зависимость нельзя объяснить, исходя из представления о задерживающем влиянии поверхности стекла на кристаллизацию полипропилена; удельная поверх-

ность мелкодисперсного наполнителя больше, чем крупнодисперсного поэтому, если некоторый эффект обусловлен только влиянием поверхности, то каждой концентрации крупнодисперсного наполнителя будет эквивалентна меньшая концентрация мелкодисперсного. Однако микроскопическое изучение кристаллизации наполненных систем показало, что сферолит в процессе роста как бы обтекает частицы стекла; после того как фронт кристаллизации продвинулся за частицу, она оказывается окруженной

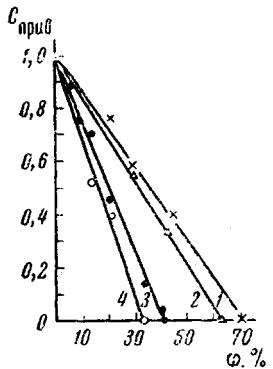


Рис. 8

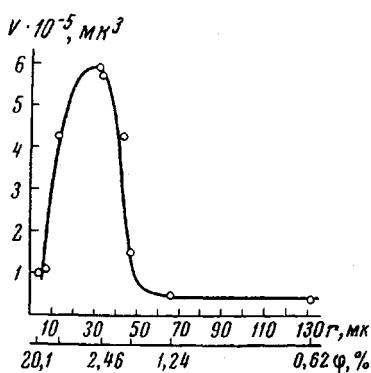


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость приведенной скорости линейного роста сферолитов полипропилена ( $C_{\text{прив}}$ ) от объемной доли наполнителя (стеклянного порошка)

Диаметр частиц стекла 3 (1); 5 (2); 8 (3) и 23 мк (4)

Рис. 9. Зависимость объема сферолитов в прослойках полипропилена от расстояния между частицами внесенного наполнителя ( $r$ ) и его объемной доли ( $\phi$ )

материалом сферолита. При этом крупные частицы замедляют рост сферолитов и искривляют растущую поверхность больше, чем мелкие. Этим и объясняется полученная зависимость предельной концентрации наполнения от диаметра частиц наполнителя.

При помощи приближенного расчета были оценены средние расстояния между частицами стеклянного порошка разных диаметров. Приняв, что частицы наполнителя равномерно распределены во всем объеме образца, получим выражение для расстояния между частицами наполнителя

$$r = d \left( \sqrt[3]{1 + \frac{v_n}{v_p}} - 1 \right), \quad (1)$$

где  $v_n$  — объем наполнителя в образце,  $v_p$  — объем полимера в образце;  $d$  — диаметр частиц наполнителя;  $r$  — расстояние между частицами наполнителя, или удвоенная минимальная толщина прослойки полимера.

Следовательно, зная диаметр частиц наполнителя и соотношение объемов наполнителя и полимера, можно оценить расстояние между частицами наполнителя. Ниже приведены значения этой величины для предельных наполнений.

Диаметр частиц наполнителя, мк	3	5	8	23
Предельное значение $\phi$ (%) при $C_{\text{прив}} = 0$	70	63,5	42,2	33
Среднее расстояние между частицами, мк	0,2	0,5	1,8	1,9

Значение предельной толщины прослойки, в которой структуры еще наблюдаются в световой микроскоп (0,3—1,9 мк), согласуется с приведен-

ными выше данными об отсутствии видимых в световой микроскоп структур в пленках толщиной менее 1—1,5 мк, полученных между двумя стеклянными поверхностями.

Для выяснения влияния наполнения на средний объем сферолитов, растущих в наполненной пленке полипропилена, провели серию опытов с фракцией стеклянного порошка с частицами диаметром 5 мк. Объемную долю стеклянного порошка изменяли в этих опытах от

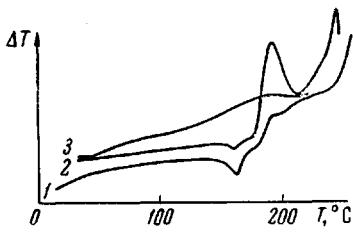


Рис. 10

Рис. 10. Термограммы образцов полипропилена:

1 — чистый полипропилен; 2 — образец, содержащий 60 об.% стеклянного порошка, не подвергавшийся термообработке; 3 — образец с таким же наполнением как 2, выдержанный в обычном режиме кристаллизации полипропилена



Рис. 11

Рис. 11. Термомеханические кривые полипропилена:

1 — чистый полипропилен; 2 — образец с 60 об.% стеклянного порошка

0,62 до 20,1 %. Образцы выдерживали 10 мин. при 210° и кристаллизовали при 135° между двумя стеклами. На рис. 9 приведена зависимость объема сферолитов (расчетанного как объем дисков с высотой, равной толщине пленки) от среднего расстояния между частицами наполнителя, рассчитанного по формуле (1).

Видно, что результаты этих опытов хорошо согласуются с приведенными выше данными о зависимости объема сферолитов полипропилена от толщины пленки (рис. 3, а, кривая 1).

Представляло интерес изучить структуру высоконаполненных пленок полипропилена, в которых в световом микроскопе сферолиты не наблюдаются. Были сняты на установке УРС-70 рентгенограммы чистого кристаллического полипропилена и наполненного образца (60 об.% стеклянного порошка), кристаллизовавшихся в одинаковых условиях — при 135°. Оказалось, что наполненный образец полностью или почти полностью аморфен: на рентгенограмме отсутствовали рефлексы, характерные для кристаллического полипропилена [14].

На рис. 10 приведены термограммы \* наполненных образцов полипропилена (с такой же концентрацией наполнителя) и чистого полипропилена (кривая 2 — механическая смесь порошкообразного кристаллического полимера со стеклянным порошком; кривая 3 — тот же образец после сплавления — 10 мин. при 210° и выдержки в течение 3 час. при 135°). Хорошо заметный на кривых 1 и 2 эндотермический пик, соответствующий плавлению кристаллического полипропилена (168°), пропадает после термообработки (кривая 3), что подтверждает отсутствие кристалличности в наполненном образце, выдержанном в обычном режиме кристаллизации.

\* Термограммы были сняты на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдэй, время одного оборота барабана 100 мин., скорость нагрева 1,5°/мин.

На рис. 11 представлены полученные при помощи динамометрических весов \* термомеханические кривые чистого полипропилена и образца с 60 об. % наполнителя. До  $230^{\circ}$  не наблюдали течения наполненного образца ( дальнейшее повышение температуры не удалось осуществить по техническим причинам). Аналогичное влияние наполнения на свойства полиэтилена было отмечено ранее [16]. По-видимому, при введении частиц наполнителя происходит связывание элементов структуры полимера, затрудняющее их перемещение.

### Обсуждение результатов

Влияние твердой поверхности на структуру прилегающего слоя полимера отмечали многие исследователи. В [17] приводится краткий обзор методов определения толщины слоя полимера, адсорбирующегося из раствора на твердой поверхности. В [6, 18] оценены толщины адсорбированных слоев, образующихся на границе раздела твердое тело — расплав полимера.

Известно [1, 19, 20], что вблизи поверхности твердого тела подвижность пачек и цепей снижается в результате адсорбционного взаимодействия и стерических затруднений. Есть сообщение [21] о том, что при толщине пленок полиоксиметилена и полиоксипропилена менее  $0,1 \text{ мк}$  вторичные структуры в них в световом микроскопе не наблюдаются.

Результаты нашей работы подтвердили предположение об определяющем влиянии пристенного слоя на структурообразование в тонкой полимерной прослойке. Характер зависимости  $C$  и  $C_3$  от толщины пленки (рис. 3, кривые 2 и 3 соответственно) объясняет экстремальный ход кривой зависимости объема сферолитов от толщины пленки (кривая 1).

Линейная скорость роста сферолитов, замедленная в пристенном слое, возрастает с увеличением толщины пленки и при некоторой толщине, когда влияние поверхности уже не оказывается, перестает зависеть от толщины пленки. Экстремальный характер кривых 3 рис. 3, объясняется следующим образом. Можно предположить, что в тонких прослойках имеются два типа зародышей кристаллизации: зародыши, возникшие непосредственно вблизи твердой поверхности и образовавшиеся в объеме полимерной прослойки. Скорость зародышеобразования  $C_3$  складывается из скоростей возникновения зародышей на поверхности и в объеме пленки. В области малых толщин преобладает поверхностное зародышеобразование, доля которого в суммарной скорости  $C_3$  быстро уменьшается с увеличением толщины пленки. Минимум на кривой 3 соответствует тому моменту, когда скорость зародышеобразования в объеме прослойки начинает превалировать над скоростью поверхностного зародышеобразования. Поэтому  $C_3$  по мере дальнейшего утолщения пленки (выше точки A) возрастает и достигает затем постоянного значения. Ход кривой 4, отражающей зависимость скорости зародышеобразования, рассчитанной на единицу поверхности, от толщины пленки, подтверждает правильность нашего предположения.  $C_{\text{п}}$  почти не зависит от толщины пленки до того момента (точка A), пока скорость зародышеобразования в объеме прослойки не становится значительно больше скорости поверхностного зародышеобразования. Тогда наклон кривой резко возрастает,  $C_{\text{п}}$  увеличивается по мере утолщения пленки. Видимо, в наших системах поверхность стекла не является активным зародышеобразователем. На этот факт мы указывали выше при рассмотрении кристаллизации наполненной гуттаперчи (рис. 1, кривая 2), а при изучении кинетики кристаллизации полипропилена он подтвердился со всей очевидностью.

\* Опыты на динамометрических весах проводили при скорости подъема температуры  $1,5^{\circ}/\text{мин}$ . Давление на образец в момент измерения —  $1,7 \text{ кГ/см}^2$ .

Исследование кинетики кристаллизации полимеров в тонких пленках показало, что наличие адсорбированного, связанного с поверхностью слоя полимера, замедляет процессы структурообразования в пленке. В [6] толщина таких слоев была оценена в несколько микрон; эти данные согласуются и с результатами настоящей работы. Трудно ожидать точного совпадения значения  $A$  с удвоенной толщиной адсорбированного слоя гуттаперчи на частицах стекла, так как определяли лишь эффективные для каждого метода значения этой величины, отличные друг от друга. Толщина адсорбированных слоев довольно высокая. Это не удивительно, если принять во внимание наличие в полимерах в аморфном состоянии надмолекулярных образований значительных размеров. Доказано [2] существование довольно устойчивых сравнительно крупных (длинной  $\sim 1 \text{ мк}$ ) надмолекулярных структур в разбавленных растворах полимеров; существует также ряд

Таблица 3

**Влияние молекулярного веса полипропилена на критическое значение толщины прослойки  $A$  и линейную скорость роста сферолитов**

Образец, №	$[\eta]^*$	$M_\eta^{**}$	$A, \text{мк}$	$C, \text{мк/сек}$
1	0,74	70 000	22	1,52
2	1,04	100 000	28	0,65
3	1,9	224 000	35	1,2

\* Характеристическую вязкость фракций полипропилена определяли при помощи вискозиметра Оствальда из растворов в декалине при  $135^\circ$ .

\*\* Значения средневязкостного молекулярного веса фракций рассчитывали по формуле  $[\eta] = 1,0 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.8}$  [34].

надежных доказательств [1—3, 22—24] наличия надмолекулярных образований и в расплавах.

В нашей работе показано также, что существенное влияние на кристаллизацию полимера в тонкой прослойке оказывает характер поверхности подложки, на которой кристаллизация протекает. В [25, 26] показано, что адсорбция гибких цепей полимера в значительной степени зависит от физического взаимодействия полимера с адсорбирующей поверхностью и не происходит, если это взаимодействие слабо. Видимо, количество и характер активных центров на поверхности подложки оказывают решающее влияние на адсорбцию полимерных цепей на этой поверхности и, следовательно, на структурообразование в тонкой пленке полимера.

В [27] на основе статистического исследования указывается, что в тонком поверхностном слое полимера вблизи границы раздела конформационный набор макромолекул должен быть обеднен по сравнению с таковым в объеме. В [28—30] экспериментально подтверждено наличие более рыхлой упаковки элементов структуры в поверхностном слое, чем в объеме полимера. Очевидно, не только молекулы, связанные с поверхностью раздела, являются более жесткими и потому более рыхло упакованными, чем остальные [31], но и пачки молекул вблизи твердой поверхности упакованы менее плотно, чем в объеме.

В нашей работе было также обнаружено уменьшение плотности упаковки элементов структуры полипропилена в пристенном слое по сравнению с плотностью упаковки в объеме. Очевидно, структурообразование в пристенном слое затруднено не только вследствие уменьшения подвижности элементов структуры, но и из-за более рыхлой их упаковки.

Нами показано, что характер зависимости структурообразования от толщины пленки для всех исследованных полимеров один и тот же; однако, критическое значение толщины прослойки ( $A$ ) различно для различных полимеров.

Эти значения  $A$  трудно сравнивать между собой, так как молекулярные веса исследованных нами полимеров различны. Между тем известно [19, 25, 32], что с повышением молекулярного веса увеличивается адсорбция молекул полимера на поверхности раздела полимер — твердое тело. В табл. 3 приведены значения  $A$  и  $C$  для трех фракций изотактического полипропилена разного молекулярного веса, где образец 2 — это нефрак-

ционированный изотактический полипропилен фирмы ICI, образцы 1 и 3 — фракции, полученные очисткой и фракционированием этого полимера по методике, описанной в [33].

Данные табл. 3 показывают, что влияние поверхностного слоя на структурообразование зависит от молекулярного веса полимера и скорость линейного роста сферолитов уменьшается с увеличением молекулярного веса. Значение  $C$  для нефракционированного полимера 2 занижено, очевидно, из-за известного [35] влияния примесей, замедляющих кристаллизацию полимеров.

Логическим завершением нашей работы явились опыты по кристаллизации полипропилена с наполнителем. Было показано, что введение наполнителя замедляет линейную скорость роста сферолитов, причем были определены такие концентрации наполнителя, при которых кристаллизация в прослойках полипропилена уже не наблюдается. Образцы с предельными концентрациями наполнителя подвергали длительной (до 5 час.) выдержке при температуре максимальной скорости кристаллизации полипропилена ( $100^\circ$ ), а также при  $135$  и  $150^\circ$ . Полимер не закристаллизовался и в этих условиях. Очевидно, адсорбированный на частицах стекла слой полимера затрудняет структурообразование в прослойках толщиной от  $1,5$  до  $30 \text{ мк}$ , а в более тонких (до  $1,5 \text{ мк}$ ) прослойках настолько его замедляет, что структурообразование практически не происходит; возможно, что в таких тонких прослойках рост вторичных структур термодинамически невыгоден.

Таким образом, была обнаружена возможность аморфизации кристаллического полипропилена при помощи внесения определенного количества наполнителя, не являющегося зародышеобразующим агентом.

Выражаем благодарность Г. С. Марковой и Ю. А. Зубову за проведение рентгенографических исследований и Т. В. Гатовской за помощь при сорбционных исследованиях.

### Выводы

1. Доказано влияние «адсорбированного» слоя полимера на процесс структурообразования в тонких прослойках.

2. Показано, что структурообразование в тонких прослойках зависит от природы поверхности подложки и от молекулярного веса полимера.

3. Измерения кинетики кристаллизации в тонких пленках полимеров позволили объяснить зависимость размеров сферолитов от толщины пленки.

4. Показано, что центры кристаллизации, образовавшиеся в поверхностном слое пленки полипропилена на границе с твердой поверхностью, сохраняются при кратковременной выдержке при температуре на  $45^\circ$  выше температуры плавления и определяют структурообразование в пленке.

5. Показано, что элементы структуры расположены в поверхностном слое более рыхло, чем в объеме.

6. В высоконаполненных системах, в которых прослойки изотактического полипропилена между частицами стеклянного порошка имеют среднюю толщину менее  $1,5 \text{ мк}$ , полимер аморфен и не кристаллизуется. Этот факт позволяет наметить новые пути модификации структуры материалов на основе кристаллических полимеров.

Научно-исследовательский  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
12 V 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каargin, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
2. В. А. Каargin, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 159, 885, 1964.

3. В. А. Каргин. *J. Polymer Sci.*, **30**, 247, 1958
4. Ю. М. Малинский, Т. Т. Орловская, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **160**, 1128, 1965.
5. G. Schuur, Some aspects of the crystallisation of high polymers, Rubber-stichting, 178, Delft (the Netherlands), comm. 276, 1955.
6. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Л. И. Иванова, Г. В. Виноградов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **8**, 1886, 1966.
7. Т. К. Шапошникова, Диссертация, 1965; В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., **7**, 385, 1965.
8. Н. Я. Рапорт, Диссертация, 1965.
9. A. S. Keppler, R. C. Gross, A. R. Wurstner, *J. Polymer Sci.*, **40**, 159, 1959.
10. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., **10**, 455, 1948.
11. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, Ж. физ. химии, **20**, 2051, 1956.
12. В. А. Каргин, Успехи химии, **35**, 1006, 1966.
13. В. Г. Баранов, Би Жу-чан, Т. Н. Волков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **A9**, 81, 1967.
14. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Высокомолек. соед., **B9**, 500, 1967.
15. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **23**, 530, 1949.
16. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Высокомолек. соед., **2**, 1093, 1960.
17. F. Patai, E. Killman, C. Schliebenerg, *Fortschr. Hochpol. Forsch.*, **3**, 339, 1964.
18. В. Н. Цветков, Н. А. Соколова, Л. Ф. Фролова, Пласт. массы, 1969, № 6, 56.
19. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Коллоидн. ж., **27**, 217, 1965.
20. Ю. С. Липатов, Т. Э. Геллер, Высокомолек. соед., **A9**, 222, 1967.
21. H. Alter, *J. Polymer Sci.*, **B1**, 593, 1963.
22. А. В. Ермолина, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Кристаллография, **2**, 623, 1957.
23. Г. М. Павлюченко, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **6**, 1190, 1964.
24. Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, Л. М. Чернова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **8**, 2072, 1966.
25. H. L. Frish, R. Simha, *J. Chem. Phys.*, **27**, 702, 1957.
26. W. C. Forsman, R. E. Hughes, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2130, 1963.
27. W. I. Higuchi, *J. Phys. Chem.*, **65**, 487, 1961.
28. Ю. С. Липатов, Т. Э. Липатова, Я. Н. Василенко, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., **5**, 290, 1963.
29. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., **8**, 1895, 1966.
30. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Коллоидн. ж., **27**, 435, 1965.
31. C. A. Kumins, J. Rotemman, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 527, 1963.
32. F. Rowland, R. Bulas, E. Rothstein, F. R. Eirich, *Industr. Engng Chem.*, **9**, 46, 1965.
33. J. Van Schoothoven, H. van Hoorn, J. Boernes, *Polymer*, **2**, 161, 1961.
34. P. M. Henry, *J. Polymer Sci.*, **36**, 3, 1959.
35. H. D. Keith, F. J. Padden, *J. Appl. Phys.*, **35**, 1287, 1964.

---

## STRUCTURE FORMATION IN THIN POLYMER FILMS

*Yu. M. Malinskii, I. V. Epelbaum, N. M. Titova, V. A. Kargin*

**Summary**

Dependence of dimensions of spherulites developing in thin polymer film on the film thickness earlier discovered in gutta-percha also holds for tribenzoatecellulose and isotactic polypropylene and polystyrene. Kinetics of structure developing in thin (from 1 to 100  $\mu$ ) films has been studied by means of microcinematography. Profound effect on crystallization is caused by polymer layer adjoining to the solid surface and «adsorbed» by it. Within and near this layer structure developing is slowed down. Thin layers of isotactic polypropylene (to 1.5  $\mu$ ) are amorphous probably due to thermodynamic reasons.

---