

УДК 541.64:532.78

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРА  
ОТ СТЕПЕНИ ЕГО ДИСПЕРСНОСТИ И ФИЗИЧЕСКОГО  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СО СРЕДОЙ

*Ю. М. Малинский, Н. М. Титова, Н. Ф. Бакеев*

Исследована кинетика кристаллизации полипропилена и полиэтиленсебацината различной степени дисперсности в жидкых средах с различными значениями поверхностной энергии. В результате контакта полимера с жидкостью с высокой поверхностной энергией снижаются параметры, характеризующие валовую скорость кристаллизации в граничных слоях. Образование водородной связи между полимером и контактирующей средой также может привести к изменению кинетических параметров кристаллизации.

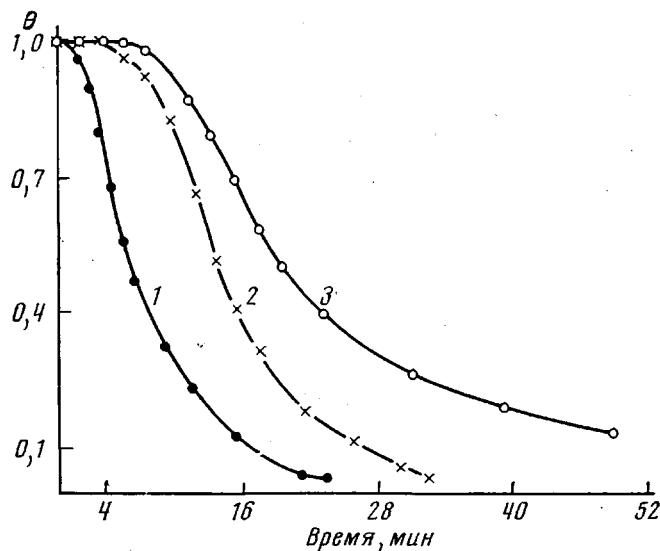
Известно [1, 2], что поверхностные слои полимера, возникающие при его контакте с твердой поверхностью, проявляют особые свойства, отличные от их свойств в объеме. Исследованию процессов кристаллизации в таких гетерогенных системах посвящено большое число работ (см., например, [3—9]). Однако из указанных работ остается неясным, действие какого из факторов — энергетического или геометрического — доминирует при кристаллизации в пристенных слоях полимеров.

Вопрос о природе факторов, определяющих особенности процессов кристаллизации в граничных слоях полимеров, рассматривался в работах [10, 11]. Измерение зависимости скорости линейного роста сферолитов от толщины полимерной пленки на подложках с различной поверхностной энергией позволило установить, что замедление скорости линейного роста сферолитов в поверхностных слоях наблюдается лишь при достаточно сильном энергетическом взаимодействии полимера с подложкой.

Представлялось существенным исследовать кинетику кристаллизации полимера в дисперсных системах, где дисперсионной средой являются жидкости с различной поверхностной энергией. Меняя степень дисперсности полимера, можно проследить за влиянием границы раздела фаз в системе полимер — контактирующая жидкость на кристаллизацию полимера. Для этих исследований был избран дилатометрический метод.

Объектами исследования служили быстrokристаллизующиеся полимеры, различающиеся по своей полярности: изотактический ПП марки «ICI» с молекулярным весом  $\sim 100\ 000$  и полиэтиленсебацинат (ПЭС) с молекулярным весом  $\sim 20\ 000$ . Варьирование степени дисперсности полимеров осуществляли применением образцов в виде тонких пленок различной толщины ( $1\text{--}40\ \mu\text{m}$ ), а также сфер диаметром  $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ . Пленки получали из 0,1%-ных растворов в ксиоле для ПП и в бензоле для ПЭС путем испарения растворителя при  $\sim 120$  и  $\sim 70^\circ$  для ПП и ПЭС соответственно. Сфера получали по методике [12].

В качестве дисперсионной среды использовали ртуть, касторовое и вазелиновое масла, силиконовую жидкость № 5. Помимо обычных требований, предъявляемых к дилатометрическим жидкостям (инертность по отношению к полимеру, высокий коэффициент термического расширения, нелетучесть), вышеуказанные жидкости должны были обладать существенно разными значениями свободной поверхностной энергии  $\sigma$  ( $\sigma$  ртути  $- 485\ \text{эр}/\text{см}^2$ ,  $\sigma$  органических жидкостей  $\sim 30\text{--}40\ \text{эр}/\text{см}^2$  [13]).



Зависимость доли незакристаллизованного полимера  $\theta$  от времени для ПЭС в блоке (1) и в пленках толщиной 16 (2) и 7–10  $\mu\text{м}$  (3)

Исследования проводили в дилатометре с диаметром капилляра 0,3–0,4  $\text{мм}$ . Образцы весом 0,1  $\text{г}$  помещали в дилатометр и вакуумировали. Затем дилатометр заполняли выбранной жидкостью и подвергали термообработке при температуре, превышающей  $T_{\text{пл}}$  полимера. Подготовленный таким образом дилатометр переносили в термостат, где предварительно устанавливали заданную температуру кристаллизации. С этого момента начинали вести отсчет времени и проводить измерения высоты мениска жидкости при помощи катетометра КМ-6 с точностью  $\pm 0,01 \text{ м.м.}$ .

В результате проведенных дилатометрических измерений валовой скорости кристаллизации были получены типичные S-образные изотермы кристаллизации. В качестве примера на рисунке представлены изотермы кристаллизации ПЭС для образцов различной степени дисперсности (в контакте с ртутью).

Полученные экспериментальные результаты были обработаны по уравнению Аврами [14], которое в данном случае можно записать в следующем виде:

$$\theta = e^{-Kt^n} = \frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty},$$

где  $\theta$  – доля незакристаллизованного вещества ко времени  $t$ ;  $K$  – константа суммарной скорости кристаллизации;  $n$  – параметр, зависящий от природы зародышевого образования и механизма роста зародышей,  $h_0$ ,  $h_\infty$  – начальная и конечная высоты уровня жидкости в дилатометре;  $h_t$  – ее текущее значение.

**Влияние поверхностной энергии контактирующей среды на валовую скорость кристаллизации.** Скорость кристаллизации ПП и ПЭС в жидкости с высокой поверхностной энергией (ртуть) очень чувствительна к степени дисперсности полимера. Константа скорости кристаллизации тонкой ( $\sim 10 \mu\text{м}$ ) пленки ПП на три порядка ниже константы скорости блочного образца, а пленки ПЭС – на четыре порядка (системы 1, 2, таблица). Степень дисперсности полимера оказывает существенное влияние и на другие параметры процесса его кристаллизации – с уменьшением толщины пленки обратная величина полупериода кристаллизации  $1/t_{0,5}$  уменьшается, а индукционный период  $\tau$  растет.

Регистрируемая в результате наших измерений величина  $\tau$  является не истинной, а эффективной, поскольку в эту величину входит не только

**Зависимость параметров валовой скорости кристаллизации ПП и ПЭС от степени дисперсности полимера и физического взаимодействия со средой**

Система, №	Состав системы	Толщина образца, мкм	Режим термообработки			K	$1/t_{0,5}$ мин <sup>-1</sup>	$\tau$ , мин.
			т. расплыва, °C	время выдержки расплыва, мин.	т. кристаллизации, °C			
1	ПП-ртуть	Блок 30-40 15-20 ~10	240	15	135	$1,8 \cdot 10^{-2}$ $2,1 \cdot 10^{-3}$ $3,9 \cdot 10^{-4}$ $5,6 \cdot 10^{-5}$	0,040 0,030 0,023 0,018	0-1 2-4 4-6 6-8
			130	10	68	$1,0 \cdot 10^{-2}$ $4,9 \cdot 10^{-5}$ $7,3 \cdot 10^{-6}$	0,14 0,07 0,04	0-1 2-4 6-8
			225	10	95	0,23 0,26	0,30 0,33	0-1 0-1
			240	15	135	$1,6 \cdot 10^{-2}$ $1,7 \cdot 10^{-2}$	0,038 0,033	0-1 0-1
2	ПЭС-ртуть	Блок 12-16 7-10						
3	ПП-вазелиновое масло	Блок Сфера 1-2						
4	ПП-касторовое масло	Блок 15-20						
5	ПП-силиконовая жидкость № 5	Блок 15-20						
6	ПЭС-вода	Блок 18-20	90	5	68	$1,1 \cdot 10^{-2}$ $2,2 \cdot 10^{-4}$	0,10 0,03	1-2 5

время, необходимое для возникновения зародышей, но и время, за которое суммарный объем кристаллических образований, выросших на возникших зародышах, достигает предела, позволяющего данным методом исследования обнаружить изменение удельного объема системы. Другими словами, величина эффективного времени индукции зависит не только от скорости зародышеобразования, но и от скорости роста кристаллов.

Подобного влияния степени дисперсности на кинетические параметры кристаллизации не наблюдалось, если в качестве контактирующей среды использовали жидкости, обладающие низкими значениями поверхностной энергии — одинаковые значения констант скорости кристаллизации были получены для блочного образца и сфер (система 3), для блочного образца и тонких пленок (системы 4, 5).

Сопоставляя данные дилатометрического исследования кристаллизации в жидких средах с существенно разными значениями поверхностной энергии (ртуть, органические жидкости), можно заключить, что именно физическое взаимодействие полимера с окружающей средой определяет способность среды изменять кинетические параметры кристаллизации. Действительно, при применении контактирующей жидкости с высокой поверхностной энергией (ртуть) (будем называть эти среды активными) степень дисперсности полимера сильно влияет на кинетику его кристаллизации. При слабом энергетическом взаимодействии полимера с контактирующей жидкостью (неактивной средой) степень его дисперсности не оказывается на скорости кристаллизации.

Изложенные результаты согласуются с проведенными ранее [10, 11] микроскопическими исследованиями кинетики кристаллизации в гетерогенных системах. Наблюдаемое понижение константы валовой скорости с изменением степени дисперсности полимера в активных средах, по-видимому, является результатом замедления скорости линейного роста сферулитов полимера в граничных его слоях.

**Влияние водородной связи между полимером и контактирующей жидкостью на валовую скорость кристаллизации.** В опытах, описанных выше,

энергетическое взаимодействие на границе раздела фаз определялось величиной свободной поверхностной энергии контактирующей жидкости. Далее мы изучали кристаллизацию в дисперсных системах, где энергетическое влияние жидкой среды осуществляется в результате образования водородной связи между функциональными группами полимера и контактирующей жидкостью. Такое взаимодействие, как это было показано в [15], может привести к понижению подвижности кинетических единиц полимера в граничных его слоях, что приведет к замедлению скорости кристаллизации.

Для этих исследований мы использовали систему ПЭС – вода. Выбор этой пары обусловлен способностью ПЭС к специальному взаимодействию с водой вследствие наличия у него сложноэфирных групп. Низкая поверхностная энергия воды ( $72 \text{ эрг}/\text{см}^2$ ) не могла обусловить ингибирующего влияния на процессы кристаллизации [10].

Оказалось (в полном соответствии с ожидавшимся результатом), что в тонкой пленке образование водородной связи между полимером и водой приводит к значительному понижению константы скорости кристаллизации по сравнению с блочным образцом (система б, таблица).

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

Поступила в редакцию  
25 IV 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
2. Ю. М. Малинский, Успехи химии, 39, 1541, 1970.
3. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Н. М. Титова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 786, 1968.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 180, 901, 1968.
5. H. Schonhorn, Macromolecules, 1, 145, 1968.
6. J. R. Collier, L. M. Neal, Polymer Engng Sci., 9, 182, 1969.
7. A. Yim, L. E. St. Pierre, J. Polymer Sci., B8, 241, 1970.
8. D. R. Fitchmun, S. Newman, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1545, 1970.
9. A. Siegmann, P. H. Geil, J. Macromolec. Sci., B4, 239, 1970.
10. Ю. М. Малинский, Н. М. Титова, М. Г. Арешидзе, Высокомолек. соед., B14, 485, 1972.
11. Ю. М. Малинский, М. Г. Арешидзе, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 208, 1142, 1973.
12. R. L. Cormia, F. P. Price, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 37, 1333, 1962.
13. Справочник химика, Госхимиздат, 1951, т. 1.
14. M. A. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103, 1939; 8, 212, 1940; 9, 177, 1941.
15. М. Г. Арешидзе, Диссертация, 1973.