

О ТЕПЛОТАХ ПЛАВЛЕНИЯ И ПЛОТНОСТЯХ ПОЛИМЕРОВ В ГРАНИЧНЫХ СЛОЯХ

Ю. М. Малинский, Н. М. Титова

В гетерогенных системах, как правило, многие свойства полимера в граничном слое отличаются от свойств этого же полимера в объеме [1, 2]. Кинетические закономерности кристаллизации полимера в граничных слоях описаны в работах [3, 5]. Полученные результаты позволяют утверждать, что влияние контактирующей с полимером поверхности на скорость линейного роста сферолитов и валовую скорость кристаллизации обусловлено ее энергетическим взаимодействием с полимером.

Представляет значительный интерес изучение структуры и термодинамических свойств кристаллов полимера, образовавшихся в его граничном слое. Задачей настоящей работы явилось определение теплоты плавления и плотности полимеров в гетерогенных системах.

Исследовали изотактический ПП марки «ICI» с $M \cong 10^6$ и полиэтиленсебацинат (ПЭС) с $M \cong 20 \cdot 10^3$. Образцы применяли в виде тонких (2—5 мкм) пленок и блоков. Пленки получали на поверхности стекла из 0,1%-ных растворов (в ксиоле для ПП и в бензole для ПЭС) испарением растворителя и изотермической кристаллизацией при температуре 120° для ПП, 70° — для ПЭС в течение двух часов. Кристаллизацию блочных образцов проводили в тех же температурных режимах после кратковременной выдержки расплава при 225° в случае ПП и 130° — ПЭС.

Аппаратура и методика измерения теплоты плавления описаны в работах [6, 7]. Вес образца составлял 0,4—0,6 г. Измерения проводили при скорости нагревания 4 град/мин. Теплоты плавления рассчитывали из термограмм с точностью 2% *. Плотность образцов ПП определяли пикнометрическим методом при температуре 25° (с точностью до 0,001 г/см³) по плотности раствора (смесь прокипяченной дистиллированной воды и этилового спирта), в котором образец принимал положение безразличного равновесия.

Теплота плавления тонких пленок ПП, закристаллизованных в контакте с поверхностью стекла, измеренная через сутки после приготовления образцов, оказалась на 14% ниже теплоты плавления блочного образца. Значения теплоты плавления блочного ПП совпадают с данными, полученными в [8]. Теплоты плавления пленки и блока ПЭС равны 19,3 и 21 кал/г соответственно. Зависимость теплоты плавления (кал/г) и плотности (г/см³) ПП от условий кристаллизации и хранения приведена ниже.

Тип образца	блок	пленка
Через 24 часа после приготовления образцов	21,4(0,907)	18,4(0,899)
Через 1 месяц хранения образцов на стеклянной подложке	21,8	18,1
То же без подложки	22,0(0,907)	21,8(0,904)

(В скобках приведены данные по изменению плотности.)

Для проверки стабильности во времени структуры граничных слоев ПП измеряли теплоты плавления пленок, хранившихся при комнатной температуре в течение месяца на подложке и без подложки; параллельно проводили такие же измерения и для блоков, хранившихся в тех же условиях. Полученные данные показали отсутствие каких-либо заметных изменений теплоты плавления пленок, хранившихся на стеклянной подложке. В то же время значения теплоты плавления пленок, оставленных без подложки, оказались выше и практически совпадали с теплотой плавления блочного образца. Очевидно, в отсутствие подложки подвижность кинетических единиц ПП при комнатной температуре достаточна для вто-

* Выражаем глубокую благодарность И. И. Дубовик за снятие термограмм.

ричной кристаллизации *. Для подтверждения этого вывода измеряли плотности пленок и блочных образцов через сутки после приготовления образцов и после хранения в лабораторных условиях в течение месяца.

Оказалось, что плотность выдержаных блочных образцов, так же как и их теплота плавления, не отличается от исходной. Плотность тонких пленок, выдержанных в течение 1 месяца при комнатной температуре без подложки, повышается, что находится в качественном соответствии с приведенными выше результатами изменений теплот плавления.

Можно предположить, что различия в теплотах плавления и плотностях тонких пленок и блочных образцов исследованных полимеров обусловлены замедлением кристаллизации в их граничных слоях. Действительно, заниженные значения тепловых эффектов и плотностей наблюдаются для тонких пленок, где граничные слои вносят заметный вклад в свойства системы.

Возможно также, что заниженные значения теплоты плавления и плотности тонких пленок, полученных в контакте с подложкой, являются следствием не только ингибирования кристаллизации, но и иной по сравнению с объемом равновесной структуры граничных полимерных слоев. Причиной возможного различия структуры граничных слоев и объема может быть влияние поверхностных сил подложки на непосредственно прилегающие к ней слои полимера и «эстафетная» передача этого влияния на более отдаленные слои. Для металлов иная по сравнению с объемом кристаллическая структура граничных слоев установлена в ряде случаев (см. например, [10, 11]), причем граничные слои имеют толщину порядка десятков ангстрем. Большие линейные размеры макромолекул и наличие надмолекулярных образований в расплавах полимеров делают возможным упомянутую «эстафетную» передачу влияния поверхностных сил в массу полимера на расстояния порядка многих микрон [2].

Совокупность имеющихся в настоящее время экспериментальных данных не позволяет отдать предпочтение ни одному из этих предположений.

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

Поступила в редакцию
10 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
2. Ю. М. Малинский, Успехи химии, 39, 1511, 1970.
3. Ю. М. Малинский, Н. М. Титова, М. Г. Арешидзе, Высокомолек. соед., Б14, 485, 1972.
4. Ю. М. Малинский, М. Г. Арешидзе, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 208, 1142, 1973.
5. Ю. М. Малинский, Н. М. Титова, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., А17, 1600, 1975.
6. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 7, 57.
7. Ю. К. Годовский, Диссертация, 1965.
8. Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский, Высокомолек. соед., 7, 621, 1965.
9. В. А. Каргин, Г. К. Андреанова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., А9, 267, 1967.
10. К. Папародитис, Сб. Монокристаллические пленки, «Мир», 1966.
11. Е. Grünbaum, G. Kremer, J. Appl. Phys., 39, 347, 1968.

* Это и не удивительно, поскольку температура стеклования ПП лежит намного ниже комнатной температуры [9].