

УДК 541.183.02+541.532.78

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. М. МАЛИНСКИЙ, М. Г. АРЕШИДЗЕ, Н. Ф. БАКЕЕВ

**О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ И ФАЗОВОГО
СОСТОЯНИЯ ПОДЛОЖКИ НА СКОРОСТЬ ЛИНЕЙНОГО РОСТА
СФЕРОЛИТОВ В ГРАНИЧНЫХ СЛОЯХ ПОЛИМЕРОВ**

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 27 VI 1972)

В настоящее время можно считать установленным, что на границе с твердой поверхностью полимеры проявляют особые свойства, отличные от их свойств в объеме, в частности, имеют иные плотность упаковки, ориентацию, скорости процессов релаксации и структурообразования (см. например ⁽¹⁻⁹⁾). Благодаря значительным размерам макромолекул и наличию надмолекулярной структуры в полимерах ⁽¹⁰⁾, толщина их граничных слоев измеряется микронами ⁽¹¹⁾. Было высказано предположение о том, что химически инертная твердая поверхность воздействует на контактирующие с ней слои полимера межмолекулярными силами притяжения и отталкивания, а также чисто геометрически ограничивает пространство, доступное для перемещения кинетических единиц в пристенном слое полимера ^(1, 8). С целью выяснения, действие какого из этих факторов доминирует при кристаллизации тонких полимерных пленок, мы изучали изотермическую кристаллизацию полипропиленовых, полипропиленоксидных и полиэтиленсебацинатных пленок в области толщин 1–70 м на подложках, различающихся как по своей природе, так и по величине поверхностной энергии и по фазовому состоянию.

Микроскопическую структуру пленок исследовали с помощью поляризационного микроскопа МИН-8. Кинетику кристаллизации изучали на микрокиноустановке МКУ-1 с применением постоянной и покадровой съемки. Для изотермической кристаллизации применяли универсальный нагревательный столик Цуринова – Вольновой. Постоянство температуры поддерживалось в границах $\pm 0,5^\circ \text{C}$. Температуру контролировали с помощью двух хромель-копелевых термопар, находившихся в непосредственной близости от нагревательного элемента; третья термопара находилась на месте объекта и ее убирали в тот момент, когда объект помещали на нагревательный столик для изотермической кристаллизации.

Толщину пленок определяли с помощью контактного вертикального интерферометра ИКПВ (точность отсчета $\pm 0,2 \mu$) с использованием концевых плоско-параллельных мер длины (плитки Иогансена). Скорость линейного роста сферолитов определяли, измеряя их диаметры (точность $\pm 2 \mu$) на проекциях последовательных кадров. Полипропиленоксид (ППО) с $M_{\text{виск}} = 71\,000$ и $T_{\text{пл}} = 72^\circ$ и полиэтиленсебацинат (ПЭС) с $M = 20\,000$ и $T_{\text{пл}} = 75^\circ$ были выбраны, как полярные быстrokристаллизующиеся полимеры с низкими температурами плавления, что дало возможность использовать для них в виде твердых подложек аморфные полимеры – поливинилацетат (ПВА) и поливинилбутираль (ПВБ) – наряду с силикатным стеклом *. Полипропилен (ПП) был избран в качестве неполярного химически достаточно инертного полимера. ПП (фирмы IC1) с

* Полипропиленоксид был получен полимеризацией окиси пропилена на гидролизованном комплексе безводного FeCl_3 и окиси пропилена ⁽¹²⁾ в CH_2Cl_2 . Выражаем искреннюю благодарность сотрудникам лаборатории кинетики, полимеризации и поликонденсации Института химической физики АН СССР, предоставившим нам ППО, и Л. П. Василевской, предоставившей нам ПЭС.

Таблица 1

Подложка	Фазовое состояние	Агрегатное состояние	Т-ра стеклования или плавления, °C	Свободная поверхностная энергия, эрг/см ²
ПВА	Аморфное	Твердое	40	100 (¹⁴ , ¹⁵)
ПВБ	»	»	58—62	100 (¹⁴ , ¹⁵)
Двойная ¹ солевая смесь	Кристаллич.	»	147	115 (¹⁶)
Тройная ² солевая смесь	Аморфное	Жидкое	110	130 (¹⁶)
NaCl, плоск. (100)	Кристаллич.	Твердое		96 (¹⁸)—15 (¹⁷)
NaCl, плоск. (110)	»	»		375 (¹⁷)
NaCl, плоск. (111)	»	»		872 (¹⁷)
LiF ₂ , плоск. (150)	»	»		400 (¹⁹)
Сплав № 1 ³	»	»	118—120	400—500 (²⁰ , ²¹)
Расплав № 1 ³	Аморфное	Жидкое		350—475 (²⁰ , ²¹)
Сплав № 2 ⁴	Кристаллич.	Твердое	139—140	400—500 (²⁰ , ²¹)
Расплав № 2 ⁴	Аморфное	Жидкое		350—475 (²⁰ , ²¹)
Силикатное стекло	Аморфное	Твердое		700 (²²)

¹ Состав двойной солевой смеси (вес. %): KNO₃ 62,5; Cd(NO₃)₂ 37,5. ² Состав тройной солевой смеси (вес. %) NaNO₃ 11,8; KNO₃ 39,4; Cd(NO₃)₂ 48,8. ³ Состав сплава № 1 (и его расплава, вес. %): Sn 33,3, Bi 33,3, Pb 33,3. ⁴ Состав сплава № 2 (и его расплава, вес. %): Sn 60, Bi 40.

$M = 100\,000$ и $T_{пл} = 164^\circ$ освобождали от атактической фракции, экстрагируя ее серным эфиром (¹³).

В связи с поставленной задачей, кристаллизацию полимерных пленок проводили на подложках, перечисленных в табл. 1, в которой они расположены в порядке возрастания величины свободной поверхностной энергии.

Сплавы металлов использовали в виде пластин (толщина 5 мм) с зеркальной поверхностью или в виде расплавов. Величина их свободной поверхностной энергии оценивалась приблизительно, исходя из данных для двойных систем (¹⁸, ¹⁹). Подложки из ПВА и ПВБ получали из соответствующих растворов в виде пластин толщиной 60—80 м.

Изотермическую присталлизацию ППО и ПЭС на полимерных подложках в стекле, а также ПП на стекле проводили в пленках, полученных из расплава, при условиях, приведенных в табл. 2. На других подложках ПП пленки получали из 0,1% ксилольного раствора при следующих температурах:

Таблица 2

м, р	Т-ра расплава, °C	Время выдержки расплава, мин.	Т-ра кристаллизации, °C
ППО	100	10	30
ПЭС	130	10	54
ПП	240	10	120

Подложка

Т-ра формирования пленки, °C

Сплав № 1	
в твердом состоянии	110
в жидком состоянии	125
Сплав № 2	
в твердом состоянии	135
в жидком состоянии	142
Твердая двойная солевая смесь	140
Жидкая тройная солевая смесь	140
NaCl	140
CaF ₂	140

Полученные из раствора пленки отделяли от подложек и сушили до постоянного веса. Затем пленки переносили на пластину из политетрафторэтилена, в которой было сделано отверстие диаметром 0,7—0,8 мм; плавление и кристаллизацию пленки проводили на том участке пленки, который висел над отверстием. Изотермическую кристаллизацию проводили в следующем режиме: температура расплава — 210° , время выдержи-

ки расплава — до 1 мин., температура кристаллизации — 120° . При такой процедуре, как было установлено ранее ⁽⁶⁾, при кристаллизации тонких пленок полимера проявляется влияние той подложки, на которой пленка была получена из раствора.

На рис. 1 приведены кривые зависимости скорости линейного роста сферолитов ППО от толщины пленки на трех подложках: ПВА, ПВБ и стекле. Видно, что полимерные подложки не влияют на скорость линейного

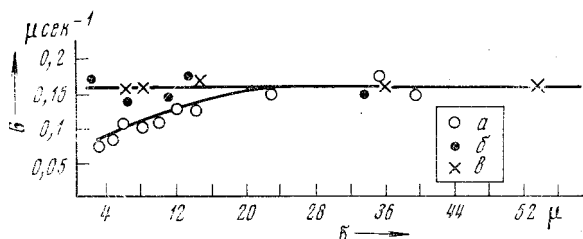


Рис. 1. Зависимость скорости линейного роста сферолитов ППО от толщины пленки на стекле (а), поливинилацетате (б), поливинилбутирале (в)

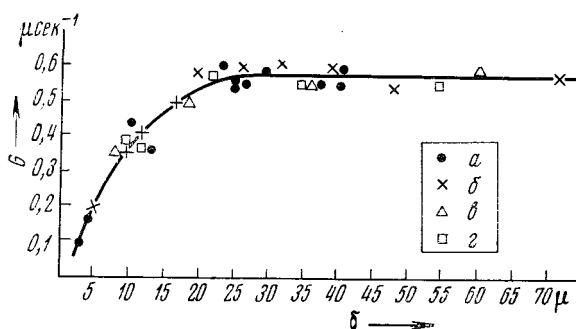


Рис. 2. Зависимость скорости линейного роста сферолитов ПП от толщины пленки на сплаве № 1 (а), расплаве № 1 (б), сплаве № 2 (в), расплаве № 2 (г)

углом наклона в области малых толщин, в то время как плоскость (100) NaCl вообще не ингибирует скорость роста сферолитов (рис. 4). На этом же рисунке приведена кривая зависимости скорости линейного роста сферолитов от толщины пленки на плоскости (100) кристалла CaF_2 . Ход кривой показывает, что кристаллизация замедляется до толщины полимера примерно 25 μ .

На основании приведенных на рис. 1–4 и в табл. 1 данных можно сделать вывод, что для изменения скорости линейного роста сферолитов в граничных слоях полимеров агрегатное или фазовое состояние подложки не является решающим фактором. В самом деле, аморфные полимерные подложки (ПВА, ПВБ), расплавленная тройная солевая смесь, расплавы металлов № 1 и № 2 и силикатное стекло по-разному влияют на кинетику роста сферолитов ППО, ПЭС и ПП. Твердые ПВА, ПВБ и жидкая тройная солевая смесь не изменяют скорость роста сферолитов, а твердое стекло и жидкие расплавы металлов замедляют ее в малых (1–20 μ) толщинах. Кристаллическая двойная солевая смесь не ингибирует кристаллизацию, сплавы № 1 и № 2 и плоскость (100) кристалла CaF_2 замедляют скорость линейного роста сферолитов в тонких прослойках. Разные кристаллографиче-

го роста сферолитов, а стекло ингибирует ее в тонких прослойках полимера. Аналогично ведет себя ПЭС при кристаллизации на ПВБ и стекле.

Сплавы металлов и в кристаллическом и в жидком состояниях замедляют скорость линейного роста сферолитов ПП в пленках толщиной менее 20–22 μ , как это видно из рис. 2. Ранее ⁽⁶⁾ было установлено, что поверхность стекла аналогичным образом ингибирует кристаллизацию ПП. В противоположность этому, поверхности солевых смесей в твердом и жидком состояниях не влияют на кинетику кристаллизации ПП (рис. 3).

Зависимости скорости линейного роста сферолитов от толщины ПП пленок, закристаллизованных на разных кристаллографических плоскостях — (110) и (111) — NaCl, дают кривые, отличающиеся

ские плоскости монокристалла NaCl также дают различную зависимость скорости роста сферолитов от толщины пленки.

Из рис. 1–4 и данных табл. 1 видно, что кривые зависимости скорости линейного роста сферолитов от толщины хорошо коррелируют со значениями поверхностной энергии подложки. Подложки с низкими значениями поверхностной энергии (до 150 эрг/см²) — ПВА, ПВБ, эвтектические солевые смеси и плоскость (100) NaCl — не влияют на скорость роста сферолитов в тонких пленках. С применением подложек с большим зна-

Рис. 3. Скорость линейного роста сферолитов ПП в пленках различной толщины на твердой смеси (а) и жидкой солевой смеси (б)

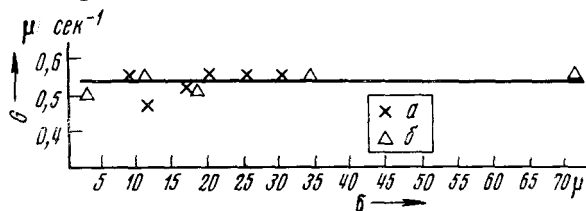
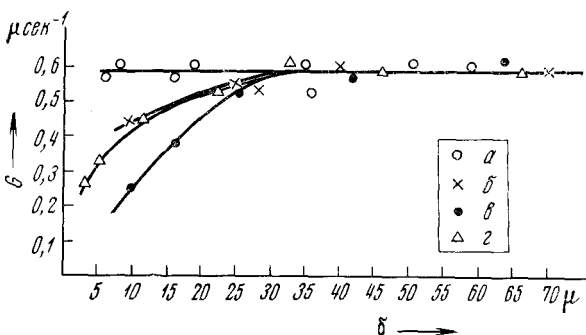


Рис. 4. Зависимость скорости линейного роста сферолитов ПП от толщины на NaCl: а — плоскость (100), б — плоскость (110), в — плоскость (111); г — на плоскости (100) CaF₂



чением свободной поверхностной энергии (300 эрг/см² и выше) замечается замедление скорости линейного роста сферолитов при малых толщинах пленки, причем, чем выше величина γ подложки, тем больше угол наклона кривой скорости роста сферолитов в области тонких прослоек полимера. При толщине пленки выше 20–25 μ влияния подложки на кинетику кристаллизации не наблюдается.

Изложенные выше результаты показывают, что на ингибирование роста сферолитов в граничных слоях полимеров решающее влияние оказывает величина поверхностной энергии подложки вне зависимости от фазового или агрегатного состояния последней.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
8 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. С. Липатов, Докторская диссертация, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1963.
- ² В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт, ДАН, 163, 1194 (1965).
- ³ Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., 7, 1430 (1965).
- ⁴ Ю. С. Липатов, Т. Э. Геллер, Высокомолек. соед., 8, 592 (1966).
- ⁵ Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Высокомолек. соед., Б9, 500 (1967).
- ⁶ Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум и др., Высокомолек. соед., А10, 786 (1968).
- ⁷ J. A. Koutsky, A. G. Walton, E. Baer, J. Polym. Sci., B5, 177 (1967).
- ⁸ Ю. М. Малинский, Докторская диссертация, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1970.
- ⁹ Г. И. Дистлер, С. А. Кобзарева, ДАН, 172, 1069 (1972).
- ¹⁰ В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Колл. журн., 19, 131 (1957).
- ¹¹ Ю. М. Малинский, Усп. хим., 39, 1511 (1970).
- ¹² К. С. Казанский, Г. И. Банцыров, С. Г. Энтелис, ДАН, 155, 132 (1964).
- ¹³ J. Van Schooten, H. Van Hoorn, J. Voorma, Polym., 2, 161 (1961).
- ¹⁴ Конструкционные свойства пластмасс, под ред. Э. Бера, 1967, стр. 288.
- ¹⁵ E. G. Shafrin, W. A. Zisman, J. Phys. Chem., 64, 519 (1960).
- ¹⁶ А. Ф. Елисеева, Н. П. Поповская, П. И. Проценко, ЖФХ, 42, 995 (1968).
- ¹⁷ Я. И. Френкель, Теория твердых и жидких тел, 1934.
- ¹⁸ J. E. Lennard-Jones, P. A. Taylor, Proc. Roy. Soc. A, 109, 476 (1925).
- ¹⁹ И. Д. Соколова, Н. К. Воскресенская, Усп. хим., 35, 1186 (1966).
- ²⁰ M. A. Bircumshaw, Phil. Mag., 17, 181 (1934).
- ²¹ G. Drath, F. Sauerwald, Zs. anorg. Chem., 162, 301 (1927).
- ²² В. Д. Кузнецов, ДАН, 90, 537 (1953).