

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ПОЛИЭТИЛЕНА
ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ИЗ РАСПЛАВА**

A. N. Карасев

Большое разнообразие надмолекулярных структур в кристаллизующихся полимерах в значительной мере определяется условиями кристаллизации полимеров. Однако важными, но менее изученными факторами, которые могут оказать существенное влияние на развитие надмолекулярных структур, являются молекулярный вес M и молекулярно-весовое распределение (МВР) полимера. В частности, существенное влияние этих факторов было показано на примере полиэтилена (ПЭ) низкого давления при кристаллизации из растворов [1, 2].

Задача данной работы состояла в изучении влияния МВР полиэтилена высокой плотности на развитие надмолекулярных структур при охлаждении расплава по различным режимам.

Надмолекулярные структуры исследовали в поляризационном микроскопе МИН-8 в скрещенных поляризаторах при увеличении 300.

Образцы в виде срезов от спрессованных при 160—170° пластин помещали между двумя покровными стеклами и нагревали до температур от 140 до 220° и затем охлаждали с различными скоростями: от закалки в жидким азоте и воде до 0,15 град/мин. Режимы приготовления образцов указаны в подписях к рисункам. Толщина покровных стекол 0,13—0,15 мм, размер отжигаемых полосок в среднем $0,05 \times 2 \times 13$ мм³.

Исследованы четыре образца ПЭ, отличающиеся кривыми МВР, со средневесовым молекулярным весом 60 000—190 000. При близких кривых МВР получены практически одинаковые результаты, поэтому фотографии образующихся надмолекулярных структур приведены для двух крайних образцов.

Характеристики исходных образцов представлены в таблице.

Кривые МВР исследованных образцов, полученные по методике [3], приведены на рис. 1. В области $M = 35\ 000$ и менее кривые МВР совпадают, но их высокомолекулярные хвосты расходятся. Образцы 1 и 7 содержат в своем составе около 50 вес.% полистилена с $M = 35\ 000$ и менее, но образец 1 практически не содержит молекул с $M = 300\ 000$ —400 000 и выше, а в образце 7 их около 15%. Существенно отличается содержание молекул с $M \approx 100\ 000$ и выше: в образце 1 их 10%, в образце 7 — 30%.

При изменении максимальной температуры расплава от 140 до 220° существенно изменяется характер надмолекулярных структур, что видно из сравнения рис. 2 и 3. При температуре ~170—180° картина становится близкой к рис. 3. При изучении влияния режимов охлаждения максимальная температура расплава составляла 200—220°, т. е. была значительно выше температуры прессования образцов, с которых сделаны срезы. Как показано в работе [4], при температурах выше 220°, близкий порядок в расплаве ПЭ существенно ухудшается и поэтому можно ожидать, что выше этой температуры предыстория не должна сказываться на структуре кристаллического полимера.

Время охлаждения образца до 60° при закалке в жидким азоте и в воде с температурой 17° составляет ~0,05—0,1 сек. (расчет сделан по теории регулярного теплового режима [5]). Если интервал температур кристаллизации принять за 10—20°, то время роста сферолита составит ~0,01 сек. Как видно из рис. 3, за это время в низкомолекулярном ПЭ

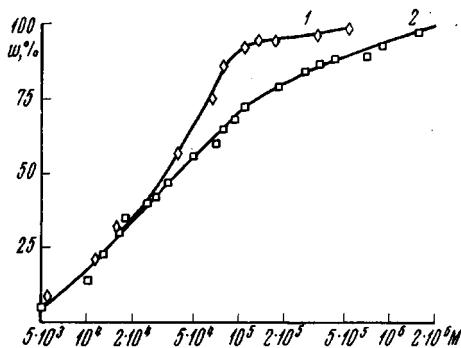


Рис. 1. Интегральные кривые МВР образцов 1 (1) и 7 (2) полиэтилена

успевают вырасти сферолиты размером до 40 мк. При визуальном наблюдении в микроскоп на этих сферолитах видны четкие радиальные полоски. В образце 7, кривая МВР которого имеет более длинный высокомолекулярный «хвост», при закалке образуется, по-видимому, мелкосферолитная структура (рис. 3, б) или сферолиты вообще не образуются [6].

Характеристики исследованных образцов ПЭ

Образец, №	$[\eta]$ в декалине при 135°, дЛ/г	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	Плотность при 20°, г/см³
1	1,2	50	16	60	0,956
7	2,8	160	19	190	0,950

При мечание: Среднечисленный и средневесовой молекулярные веса рассчитаны из кривых МВР.

При уменьшении скорости охлаждения до 100 град/мин (рис. 4, а, б) в низкомолекулярном ПЭ наблюдается образование таких же крупных сферолитов, как и при закалке, но с четкой кольцевой структурой. В образце 7 надмолекулярные образования стали при этом значительно более крупными, местами просматривается кольцевая структура, однако четких малтийских крестов почти нет.

Уменьшение скорости охлаждения до 35 град/мин приводит к несколько меньшей сферолитизации низкомолекулярного ПЭ, площадь темных полей составляет уже значительную часть образца. Ширина колец увеличилась примерно с 8 000 до 17 000 Å, в образце 7 кольцевая структура стала также более четкой (рис. 4, в, г). Сравнение результатов, полученных на воздухе и в силиконовом масле, и сравнение аналогичных результатов при скорости охлаждения 0,15 град/мин свидетельствуют о том, что процессы окисления не играют существенной роли при выбранных режимах термообработки.

При скорости охлаждения 1 град/мин в низкомолекулярном ПЭ крупные сферолиты уже не образуются, но имеются еще отдельные крупные бесформенные двулучепреломляющие надмолекулярные образования (рис. 5, а). При скорости 0,15 град/мин происходит их дальнейшее измельчение (рис. 5, в). Напротив, в высокомолекулярном ПЭ (образец 7) при этих скоростях начинают возникать крупные, но размытые сферолиты (рис. 5, б, г). В то же время было замечено, что по периметру образца для опытов, проведенных на воздухе, структура отличалась от структуры в средней части образца. Для опытов в силиконовом масле такой разницы в структуре практически не замечено, что по-видимому, связано с термоокислительной деструкцией на боковых незащищенных поверхностях образцов, поэтому во всех остальных случаях фотографии приведены только для средних частей образцов.

Были проведены также опыты в изотермических условиях. На рис. 6 представлены снимки образцов, выдержанных при $124 \pm 0,5^\circ$ в течение 5 час. Помутнение образца низкомолекулярного ПЭ, свидетельствующее о том, что образец закристаллизовался, наступило примерно через 30 мин., высокомолекулярного — 90—120 мин. В обоих образцах не образуется четких сферолитов, дающих малтийский крест, которые наблюдались в закаленном образце 1, имеются лишь бесформенные надмолекулярные образования, несколько отличающиеся по размерам у образцов 1 и 7. При выдержке образцов при 128—132° до 24 час. не наблюдалось помутнения образцов и вторичные структуры в них определялись, по-видимому, режимом последующего охлаждения.

Образование сферолитов за очень короткое время — порядка 0,01 сек.— и изменение надмолекулярных структур при закалке ПЭ от разных температур расплава (ср. рис. 2, а и 3, а) связано, по-видимому, с существованием флюктуационных агрегатов с параллельной укладкой молекул [4]

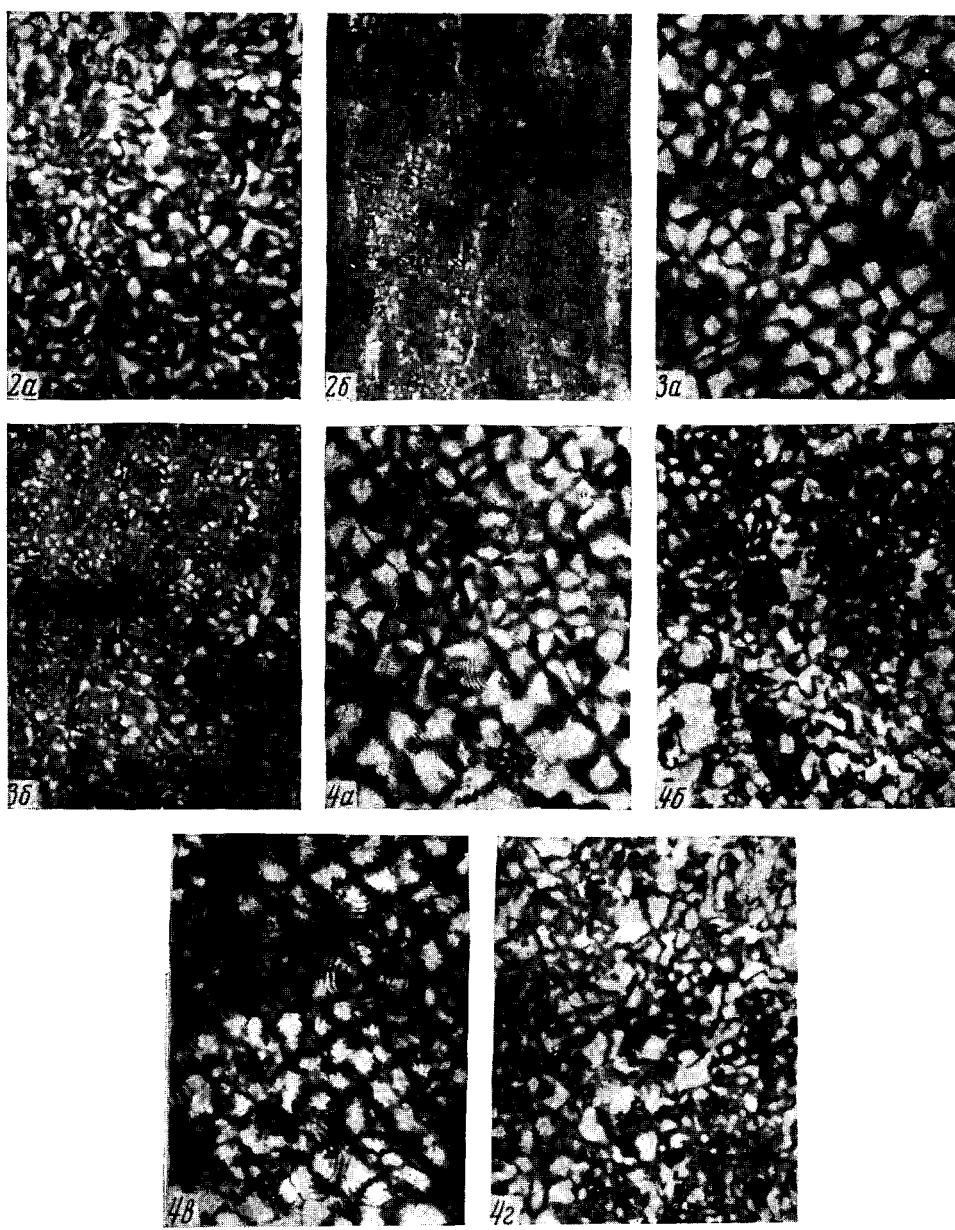


Рис. 2. Надмолекулярная структура ПЭ после выдержки расплава при 140—150° в течение 15 мин. и последующей закалки в воду с температурой 17°: образец 1 (а), 7 (б)

Рис. 3. Надмолекулярная структура ПЭ после закалки водой с температурой 17° и жидким азотом. Выдержка в расплаве при 220° 8—15 мин.: образец 1 (а), 7 (б)

Рис. 4. Надмолекулярная структура ПЭ, охлажденного от 220° со скоростью около 100 (а, б) и 35 град/мин (в, г): а, в — образец 1; б, г — 7. Здесь и на рис. 5, 6 выдержка образцов в расплаве 5—7 мин.

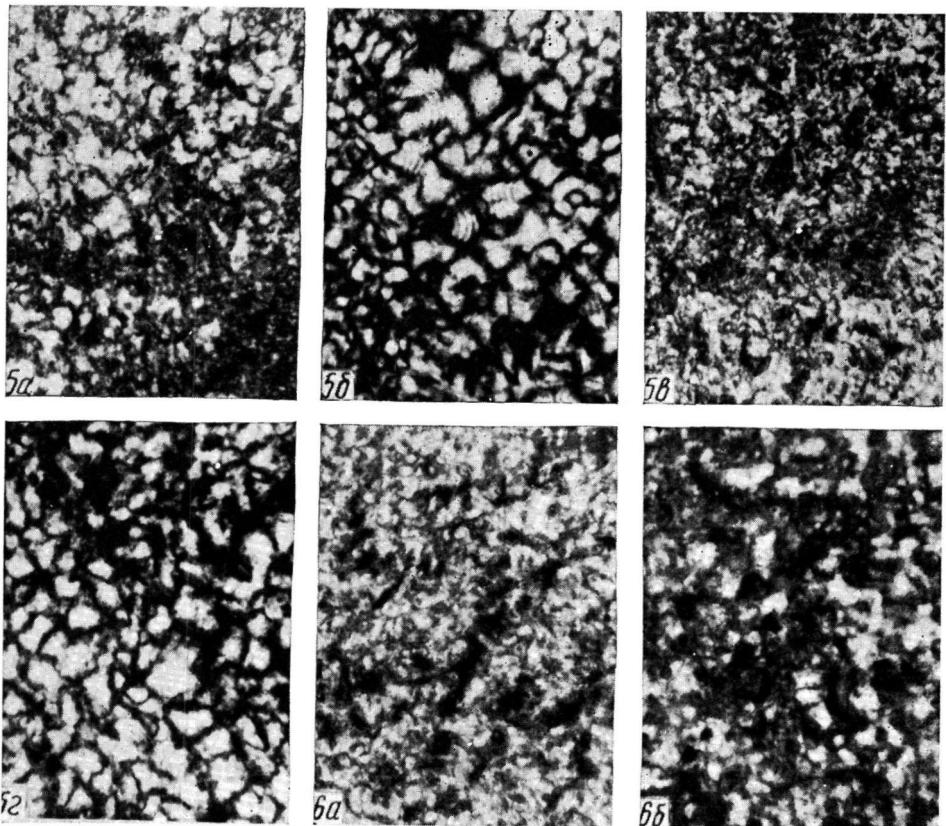


Рис. 5. Надмолекулярная структура ПЭ, охлажденного от 220 до 137° за 20 мин. и затем со скоростью около 1 (а, б) и 0,15 град/мин (в, г): а, в — образец 1; б, г — 7

Рис. 6. Надмолекулярная структура ПЭ, полученная при изотермической кристаллизации при 124° в течение 5 час. Охлаждение от 220 до 124° за 30 мин.: образец 1 (а), 7 (б)

и «заготовок» сферолитов в расплаве ПЭ [7]. Постепенный переход от радиально-фибрillлярных сферолитов к кольцевым и изменение ширины колец, связанное с закручиванием ламелей [6], а также образование при очень медленном охлаждении надмолекулярных структур, не дающих малтийских крестов, свидетельствуют об изменении самого процесса кристаллизации имеющейся в расплаве заготовки сферолита с изменением скорости охлаждения.

Выводы

1. У образцов полиэтиленов (ПЭ), отличающихся высокомолекулярным хвостом молекулярно-весового распределения, но имеющих одинаковый низкомолекулярный хвост, обнаружено существенное различие в образующихся при охлаждении из расплава надмолекулярных структурах. При закалке ПЭ, имеющего более короткий высокомолекулярный хвост, образуются крупные четкие сферолиты, а при медленном охлаждении — мелкие надмолекулярные образования. В ПЭ, содержащем значительное количество молекул с молекулярным весом более 300 000—400 000, наблюдается обратная картина.

2. Обнаружены различия в надмолекулярных структурах, образующихся при закалке расплава ПЭ, от различных температур.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
3 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

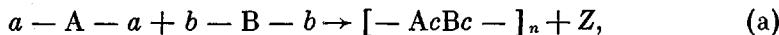
- М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 1702, 1963.
- М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 25, 174, 1963.
- А. Н. Карасев, И. Н. Андреева, Н. М. Домарева, К. И. Косматых, М. Г. Карасева, Н. А. Домничева, Высокомолек. соед., А12, 1127, 1970.
- Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А11, 329, 1969.
- Г. М. Кондратьев, Регулярный тепловой режим, Гостехиздат, гл. 1, 1954.
- Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», гл. IV, 1968.
- То же, Дополнения 1, 6.

УДК 541.64

ОБ ОДНОМ ОСОБОМ ВИДЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Л. Б. Соколов, В. З. Никонов, М. И. Федотова

При рассмотрении поликонденсации двух бифункциональных мономеров, протекающей по общей схеме



где c — образовавшаяся связующая группа, Z — побочный продукт, ранее принимали равную и неизменную реакционноспособность функциональных групп в каждом из мономеров [1]. При таком подходе зависимость средней степени поликонденсации \bar{n} от степени завершенности процесса x (глубины превращения функциональных групп) выражается уравнением

$$\bar{n} \cong 1 / (1 - x) \quad (1)$$

Уравнение, связывающее среднюю степень поликонденсации с избытком одного из мономеров q , имеет вид

$$\bar{n} = (q + 1) / (q - 1) \quad (2)$$