

держанием стирола в сополимере (или исходной смеси). С увеличением доли стирола в сополимере доля транс-1,4-звеньев возрастает (по сравнению с полибутадиеном, полученным в отсутствие стирола) (рисунок). Причины этого явления требуют дополнительного исследования.

Авторы считают своим долгом выразить искреннюю благодарность за предложенную тему и обсуждение результатов Б. Л. Ерусалимскому.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
1 II 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Лангер, Химия и технол. полимеров, 1967, № 1, 25.
2. В. Н. Згонник, Н. И. Николаев, К. К. Калниш, Н. В. Смирнова, Высокомолек. соед., Б13, 518, 1971.
3. К. К. Калниш, В. Н. Згонник, Н. И. Николаев, Л. В. Виноградова, Н. С. Дмитриева, Тезисы докладов V Международного конгресса по металлоорганической химии, т. 1, 1971, Москва, стр. 608.
4. К. К. Калниш, В. Н. Згонник, Н. И. Николаев, И. Л. Артамонова, Высокомолек. соед., А13, 2121, 1971.
5. M. Finehan, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
6. V. D. Moschel, B. I. Johnston, Rubber Chem. and Technol., 43, 1136, 1970.
7. Е. Л. Воллерштейн, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 177, 1088, 1969.
8. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Высокомолек. соед., 2, 365, 1960.
9. I. Kunz, J. Polymer Sci., 54, 569, 1961.
10. D. J. Kelly, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1597, 1959.

УДК 541(64 + 8) : 542.65

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ТЕМПЕРАТУРНОМ ОСАЖДЕНИИ ИЗ РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА

*В. М. Гольдберг, Э. Г. Эльдаров, М. С. Акутин,  
Д. Я. Топтыгин*

Фракционирование по молекулярному весу кристаллических полимеров является сложной проблемой, особенно при температурах ниже температуры кристаллизации. При кристаллизации из раствора в этом случае концентрированную (кристаллическую) фазу образуют молекулы весьма широкого диапазона молекулярных весов. Наложение кристаллизации

Температура кристаллизации ( $T_{kp}$ ) ПЭСД, осажденного из раствора  
в дифенилоксиде, при разных условиях

Поли- мер, №	ПЭСД·10 <sup>-4</sup> , г/дл	Индекс расплава, г/10 мин	[η], дл/г	$M_v \cdot 10^{-4}$	Скорость охлаждения, град/мин	Время, мин.	$T_{kp}$ , °C
1	5	1,2	2,07	20,61	0,140	10,5	66,5±0,2
2	5	1,5	1,73	16,44	0,140	11,5	66,4±0,2
3	5	3,3	1,45	13,21	0,140	12,0	66,4±0,2
4	5	4,0	1,51	12,30	0,140	10,5	65,9±0,2
5	5	6,0	1,32	11,72	0,140	10,5	66,4±0,2
6	5	7	1,20	10,42	0,140	12,0	66,5±0,2
7	5	10,2	1,14	9,77	0,140	11,5	66,1±0,2
8	5	21	1,00	8,30	0,140	10,5	65,1±0,2
9	5	48	0,95	7,76	0,140	10,5	66,1±0,2
10	1	48	0,95	7,76	0,384	3,0	67,0±0,2
11	1,5	48	0,95	7,76	0,384	5,0	65,4±0,2
12	2,0	48	0,95	7,76	0,384	5,0	—
13	2,66	48	0,95	7,76	0,384	5,5	—
14	5	48	0,95	7,76	0,384	4,5	66,1±0,2

ции на фракционирование можно учесть теоретически. Однако это требует большой дополнительной информации о кинетике и термодинамике обоих процессов [1–3].

Очевидно, что при фракционировании кристаллических полимеров осаждением из раствора корректные результаты могут быть получены лишь при проведении процесса выше температуры кристаллизации. Однако следует иметь в виду, что кристаллизация с заметной скоростью в растворах проходит лишь при сильном переохлаждении ниже равновесной температуры. Величина этого переохлаждения, так же как и равновесная температура, в значительной степени зависит от условий проведения кристаллизации: скорости охлаждения, концентрации раствора, величины частиц полимера, качества растворителя и т. д. [4], и в общем случае не-

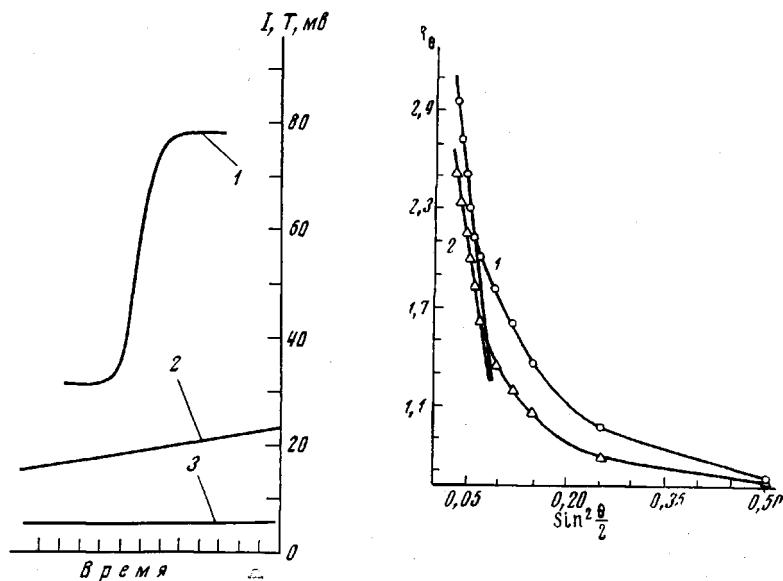


Рис. 1. Зависимость  $I$  (1) и  $T$  (2) от времени в конце температурного осаждения полиэтилена,  $[ПЭСД] = 5 \cdot 10^{-4}$  г/дл, 3 — ноль прибора

Рис. 2. Индикаторы эмульсии до (1) и после кристаллизации (2);

$$\lg \frac{\Delta R_{\text{эм}} \frac{\sin \theta}{1 + \cos^2 \theta}}{\Delta R_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\theta=90^\circ}} = R_0$$

известна, хотя и является очень важной характеристикой фракционирования полимеров в растворе.

Данная работа посвящена изучению фазового перехода «аморфный полимер — кристалл» в частицах полиэтилена высокой плотности среднего давления (ПЭСД), полученных охлаждением очень разбавленного раствора ПЭСД ( $(1-5) \cdot 10^{-4}$  г/дл в  $\theta$ -растворителе — дифенилоксиде).

Выпадение ПЭСД, регистрируемое по интенсивности светорассеяния  $I$  под углом  $20^\circ$  [5], происходит в интервале температур  $150-70^\circ$ .

Однако после прекращения выпадения ПЭСД ( $I = \text{const}$ ) при понижении температуры происходит резкое падение  $I$ . Как видно из рис. 1, уменьшение  $I$  происходит по характерной S-образной кривой, аналогичной кинетическим кривым изотермической кристаллизации [6].

Температура начала этого процесса составляет  $66$  и практически не зависит от свойств и молекулярного веса полимера (таблица).

При нагревании эмульсии происходит обратный процесс — при определенной температуре ( $115\text{--}120^\circ$ ) происходит резкое увеличение  $I$ . Обратимость явления делает достоверным предположение о том, что наблюдаемый эффект является именно следствием фазового перехода, а не каких-либо изменений в эмульсии — выпадения частиц, коагуляции и т. д.

В изученной системе в частицах может происходить только переход в кристаллическую фазу.

Как видно из таблицы, наиболее стабильным параметром процесса является температура его начала — она практически не зависит от свойств образца: индекса расплава,  $M_\infty$  (полимеры 1—9), концентрации полимера в растворе при ее изменении от 1 до  $5 \cdot 10^{-4}$  г/дл (полимеры 10—14), скорости охлаждения эмульсии (полимеры 9, 14).

Скорость процесса, измеряемая временем его полупревращения, не зависит от свойств полимера (полимеры 1—9), но испытывает влияние скорости охлаждения (полимеры 9, 14) и концентрации полимера (полимеры 10—14).

Скорость роста кристаллов из раствора  $v$  слабо увеличивается с концентрацией  $c$ :  $v = K \cdot c^h$ , где  $K = \text{const}$  [7]. В нашем случае с уменьшением концентрации скорость процесса несколько увеличивается. Это может быть объяснено тем, что кристаллизация происходит не прямо из раствора, а в частицах набухшего геля. Известно, что концентрация полимера в концентрированной фазе (в геле) тем больше, чем более разбавлен маточный раствор [8]. Таким образом, наблюдаемое явление согласуется с описанными в литературе результатами.

Как видно из рис. 2, начальные участки индикаторных линий в полулогарифмических координатах линейны. Углы наклонов соответствующих прямых несколько различаются. Согласно [9], это говорит о том, что величины частиц коагервата до и после кристаллизации отличаются.

Однако это изменение незначительно (рассчитанные по [9] размеры частиц составляют 380 и 350 нм) и индикаторы по форме мало отличаются.

Очевидно, что процессы, приводящие к уменьшению  $I$ , происходят внутри частиц эмульсии, не изменяя их эффективных размеров.

Если принять уменьшение интенсивности светорассеяния эмульсии за параметр, связанный с массой полиэтилена, перешедшего в кристаллическое состояние, то зависимость от времени степени завершенности перехода к равновесной кристалличности  $X = (I_0 - I_t) / (I_0 - I_\infty)$  может дать информацию о кинетике и механизме процесса кристаллизации. Как видно из рис. 3, линейная зависимость выполняется практически на протяжении всего процесса. Исключение составляет лишь самое начало кристаллизации. Это может объясняться небольшой неизотермичностью кристаллизации в наших условиях. Тангенс угла наклона соответствующей прямой

равен 4,2. Таким образом, показатель степени в уравнении Аврами  $n \approx 4$  или  $\ln 1 / (1 - X) = Kt^4$  (где  $t$  — время) [4]. На основании этой зависимости можно утверждать, что в изученном нами случае происходит гомогенная нуклеация с постоянной скоростью и трехмерный рост кристаллов.

Зависимость величины  $K$  от температуры в данной работе не изучалась, однако предварительные данные говорят о большом отрицательном температурном коэффициенте этой константы. Это явление, также неоднократно наблюдавшееся при изучении кинетики кристаллизации, объясняется тем, что скорость суммарного процесса лимитируется нуклеацией, а

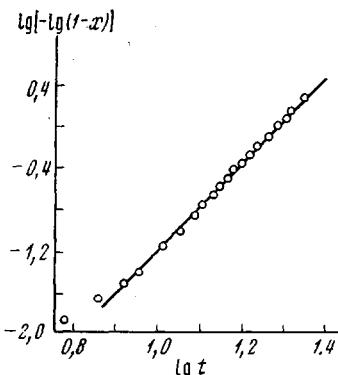


Рис. 3. Кинетика изменения интенсивности светорассеяния в координатах уравнения Аврами

688

изменение свободной энергии  $\Delta F^*$  при возникновении зародышей внутри первой (аморфной) фазы обратно пропорционально  $(\Delta T)^2$  или  $\Delta T$ , где  $\Delta T$  — разница между температурами плавления и кристаллизации. Поэтому константа скорости кристаллизации вблизи температуры плавления весьма чувствительна к температуре [4, 6].

Весьма вероятно, что в каждой частице возникает несколько центров кристаллизации, приводящих к появлению нескольких кристаллов, каждый из которых будет представлять в известной степени автономный центр рассеяния. Свет, рассеиваемый несколькими центрами, находящимися на расстоянии, соизмеримом с длиной волны света, будет ослабляться вследствие интерференции. Это должно приводить к уменьшению наблюдаемой интегральной интенсивности рассеянного света.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7 II 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. A. Di Margio, J. Chem. Phys., 47, 3451, 1967.
2. С. Р. Рафикова, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
3. D. M. Sadler, J. Polymer Sci., 9, A-2, 779, 1971.
4. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
5. В. М. Гольдберг, И. М. Бельговский, И. А. Красоткина, Д. Я. Топтыгин, Докл. АН СССР, 192, 121, 1970.
6. C. Devoy, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1883, 1969.
7. D. J. Blundall, A. Keller, J. Polymer Sci., B6, 433, 1968.
8. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
9. Г. ван де Хюлст, Рассеяние света малыми частицами, «Мир», 1971.

УДК 541(64 + 8) : 539.2

#### ВЛИЯНИЕ ГРАДИЕНТОВ КОНЦЕНТРАЦИИ НА ХАРАКТЕР КОНДЕНСАЦИОННЫХ СТРУКТУР ПОЛИЭФИРУТАНОВ ПРИ ИХ ФОРМИРОВАНИИ МЕТОДОМ ДИФФУЗИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ СТАБИЛЬНОГО РАСТВОРА НЕРАСТВОРИТЕЛЕМ

*В. И. Жданова, Я. М. Ябко, С. Л. Полинский,  
В. Г. Галстян, Г. М. Синицына, И. Н. Владавец*

Методы формирования конденсационных структур различаются способами создания пересыщенных состояний, получения лабильных и метастабильных растворов полимеров [1]. Широко распространены, в частности, процессы, основанные на диффузионном обогащении термодинамически стабильных растворов полимеров нерастворителями, повышение концентрации которых приводит к повышению химических потенциалов и к утрате раствором термодинамической стабильности. Такое обогащение нерастворителем обычно осуществляется при непосредственном контакте слоя стабильного раствора полимера с жидкими или парообразными средами, отличающимися достаточно высоким химическим потенциалом нерастворителя [2, 3].

Выбор оптимальных условий формирования конденсационных структур полимеров сводится к подбору состава исходного термодинамически стабильного раствора полимера, состава среды, используемой в качестве источника нерастворителя, а также температурных условий проведения процесса диффузии. Расчет влияния этих параметров на характер образующихся конденсационных структур затруднен многообразием наложений друг на друга явлений: диффузионного переноса через границные слои, образования, роста и срастания частиц новых дисперсных