

УДК 541.64:532.78:536.42

**ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И КИНЕТИКА
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КОМПОНЕНТОВ
В СИСТЕМЕ ОЛИГОЭФИР — ПОЛИМЕРНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ**

Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Г. И. Хмеленко

Методами калориметрии, дилатометрии и оптической микроскопии исследованы композиции на основе олигостиленгликольдицианата (ОЭА), наполненного полиэтиленом (ПЭ). Обнаружено, что указанные полимеры во всем диапазоне их относительного содержания в смеси являются термодинамически несовместимыми. Показано, что ОЭА оказывает пластифицирующее воздействие на ПЭ, понижая его равновесную температуру плавления $T_{\text{пп}}$, в то время как частицы ПЭ в области температур ниже его $T_{\text{пп}}$ способствуют зародышеобразованию в расплаве ОЭА, ускоряя его кристаллизацию. Длительная выдержка выше $T_{\text{пп}}$ ПЭ приводит к исчезновению зародышеобразующего эффекта и замедлению процесса кристаллизации ОЭА жестким полиэтиленовым каркасом. Полученные экспериментальные результаты согласуются с представлением о возможности образования областей ограниченной растворимости на границе раздела между полимерным наполнителем и полимерным связующим.

Наряду с применением дисперсных минеральных наполнителей и низкомолекулярных пластификаторов, одним из методов физической модификации полимерных материалов является приготовление композиций на основе двух и более полимеров. Очевидно, что в зависимости от фазового и физического состояния компонентов и степени их совместимости полимер, вводимый в другой полимер, может оказывать либо пластифицирующее действие, либо выполнять функции наполнителя. Результаты многочисленных исследований [1—5] показали, что, несмотря на возможность совместимости в некоторых системах [4, 5], в общем случае смеси, состоящие из различных полимеров достаточно большого молекулярного веса, являются принципиально несовместимыми, поскольку их термодинамическое сродство ухудшается пропорционально молекулярному весу [6]. Вместе с тем в системах на основе несовместимых аморфных полимеров на границе раздела между компонентами возможно образование размытых диффузных областей, существование которых обусловлено тепловым движением сегментов цепей [7, 8]. Такие системы, в которых более жесткий полимер играет роль наполнителя, можно рассматривать по аналогии с обычными наполненными полимерными композициями. Как было показано ранее одним из нас [9], особенностью таких систем является то, что в них осуществляется взаимное влияние компонентов на свойства их граничных областей: макромолекулы более жесткого полимера-наполнителя как бы пластифицируются более гибким полимером, молекулы которого одновременно испытывают ограничивающее влияние поверхности полимерного наполнителя. С этой точки зрения особенный интерес представляют исследования композиций на основе несовместимых кристаллизующихся полимеров, температурные интервалы кристаллизации и плавления которых не совпадают. В этом случае естественно ожидать влияние размытой границы раздела на механизм и кинетику формирования кристаллических структур как более высокоплавкого полимера-наполнителя, так и

низкоплавкого полимера-связующего. Учитывая, что образование переходной области ограниченной совместимости на границе раздела между несовместимыми компонентами облегчается в случае близких значений гибкости их цепей, а также понижения молекулярного веса полимера-связующего [6, 8], в данной работе в качестве объектов исследования были выбраны композиции на основе линейного полиэтилена (ПЭ) и олигоэтиленгликольадипината (ОЭА). Эти полимеры обладают сходными конформационными характеристиками как в растворе, так и в кристаллическом состоянии [10]. Следует отметить, что до настоящего времени детальные исследования кинетики кристаллизации компонентов были проведены только для смесей совместимых полимеров [11, 12].

Экспериментальная часть *

Были использованы порошкообразные образцы (средний размер частиц около 40 мкм) ПЭ высокой плотности производства Гурьевского химкомбината. Средневязкостный молекулярный вес ПЭ, определенный по уравнению [13] $[\eta] = 16,5 \cdot 10^{-5} M^{0,83}$ в ксиоле при 105°, составляет ~56 000. Плотность образца, полученного прессованием при 160° и медленным охлаждением до 20°, равна 0,951 г/см³, что соответствует объемной степени кристалличности 70%, если принять значения плотности аморфного $\rho_a = 0,859$ и кристаллического ПЭ $\rho_k = 1,0$ г/см³ при 20° [14]. Температура $T_{пл}$ и теплота плавления идентично приготовленного образца, согласно данным калориметрических исследований, составляют 127° и 48,9 кал/г соответственно. Последнее значение соответствует кристалличности 71%, поскольку теоретическое значение $\Delta H_{пл}$ кристаллического ПЭ равно 69 кал/г [15].

В качестве второго компонента композиции использовали ОЭА с молекулярным весом 2770, исследованный в предыдущих работах [16, 17]. Образец, полученный медленным охлаждением от 80°, имел следующие характеристики: $\rho = 1,275$ г/см³, $T_{пл} = -53^\circ$ и $\Delta H_{пл} = 17,8$ кал/г. Степень кристалличности ОЭА, определенная по плотности с использованием значений $\rho_a = 1,218$ г/см³ [18] и $\rho_k = 1,345$ г/см³ [14], составляла 51%, в то время как расчет по $\Delta H_{пл}$ с использованием значения энтальпии плавления кристаллического ОЭА 30 кал/г [18, 19] дает 59%.

Количество каждого из компонентов в смеси составляло 0, 10, 30, 50, 70 и 100 вес. ч. Смешение производили совместным перетиранием в ступке порошкообразного ПЭ и ОЭА, полученного испарением из раствора в ацетоне при 20°. Растворитель удаляли путем вакуумирования образцов при 30° в течение 1 суток. Эти же образцы подвергали повторному исследованию после прогрева до 160°.

Калориметрические исследования проводили по методике, использовавшейся в предыдущих работах [16, 18]. Для получения ОЭА в стеклообразном состоянии смеси либо нагревали от 20 до 80°, либо медленно охлаждали от 160 до 80°, после чего производили закалку в жидким азотом. Вес образцов составлял ~0,5 г.

Для наблюдения температурной зависимости удельного объема и кинетики изотермической кристаллизации полимеров был изготовлен стеклянный дилатометр стандартной конструкции с отогнутой ампулой и капилляром, имеющим диаметр 0,8 мм и рабочую длину 45 см. В качестве дилатометрической жидкости использовали тщательно очищенную ртуть. Значения удельного объема полимеров измеряли после выдержки в течение 20–30 мин. при каждой температуре через 5–10°. Для исследования кинетики изотермической кристаллизации ПЭ образцы выдерживали при 175° в течение 15–20 мин., после чего помещали в терmostат с заданной температурой кристаллизации $T_{кр}$. Точность терmostатирования была не хуже $\pm 0,1^\circ$. При изучении кинетики кристаллизации ОЭА температура предварительного нагрева образцов составляла 80°. Вес образцов для дилатометрических исследований 0,5–0,6 г.

Сферолитную кристаллизацию полимеров наблюдали с помощью поляризационного оптического микроскопа «Польми-А» (фирма «Цейс», ГДР). Микроколичества образцов помещали между покровными стеклами и нагревали до 80 или 160°, после чего быстро переносили на нагревательный столик микроскопа, терmostатированный при $T_{кр}$ с точностью $\pm 0,5^\circ$. Скорость роста сферолитов определяли путем измерения диаметра сферолитов через определенные промежутки времени. Во всем диапазоне $T_{кр}$ ОЭА диаметр сферолитов изменяли строго линейно во времени.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены графики зависимости калориметрических значений $T_{пл}$, температур «максимальной» скорости кристаллизации из расплава ** T_m для ПЭ и ОЭА, а также $T_{кр}$ ОЭА при нагревании из стеклообразно-

* В экспериментальной части работы принимала участие Е. В. Полонская.

** Соответствует температуре вершины пика экзотермического эффекта кристаллизации на термограмме.

го состояния T_m' от содержания ОЭА φ в системе. Как видно из рис. 1, с повышением φ от 0 до 90 вес.ч. значения $T_{пл}$ и T_m ПЭ монотонно понижаются на 3 и 2° соответственно. Поскольку при повышенных температурах ОЭА находится в жидком состоянии, т. е. является высокомолекулярным «разбавителем» ПЭ, можно применить известное уравнение Флори для зависимости температуры плавления системы полимер — разбавитель от объемной доли разбавителя v_1 [14]

$$1/T_{пл} - 1/T_{пл}^0 = R/\Delta H_0 \cdot V_0/V_1 (v_1 - \chi_1 v_1^2), \quad (1)$$

где $T_{пл}^0$ — температура плавления чистого полимерного компонента, ΔH_0 и V_0 — энタルпия плавления и мольный объем в расчете на повторяющееся звено цепи полимера соответственно, V_1 — мольный объем раствора

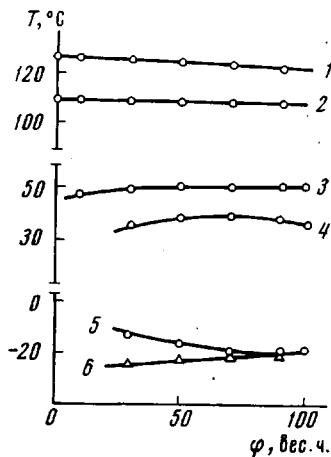


Рис. 1

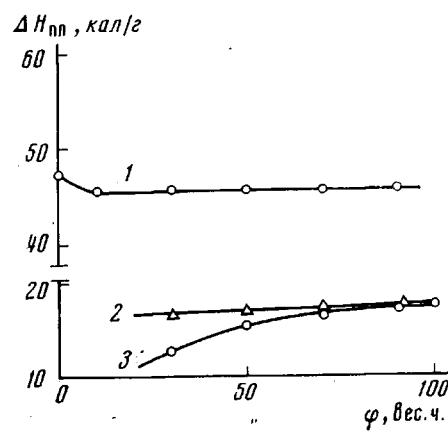


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $T_{пл}$ (1), T_m для ПЭ (2) и $T_{пл}$ (3), T_m (4) и T_m для ОЭА после прогрева до 80° (5) и 160° (6) от φ

Рис. 2. Зависимость $\Delta H_{пл}$ ПЭ (1) и ОЭА для отожженных (2) и быстро охлажденных (3) образцов от φ

рителя, χ_1 — параметр взаимодействия для данной пары полимер — растворитель. Как видно из приведенного уравнения, степень понижения $T_{пл}$ по отношению к $T_{пл}^0$ должна закономерно возрастать с увеличением отношения V_0/V_1 или с уменьшением χ_1 . Очевидно, наблюдаемое нами незначительное понижение $T_{пл}$ ПЭ в смеси связано с большим значением χ_1 , что свидетельствует о низкой термодинамической совместимости компонентов в расплаве. Это еще раз подтверждает возможность рассмотрения данной системы как термодинамически несовместимой и использования аналогии с наполненными композициями. Напомним, что введение минеральных наполнителей в кристаллизующиеся полимеры также мало влияет на их $T_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$ [18, 20].

В диапазоне $\varphi=100-50$ вес.ч. значения $T_{пл}$ (рис. 1) и $\Delta H_{пл}$ ОЭА для отожженных образцов (рис. 2) остаются примерно постоянными, в то время как значения $\Delta H_{пл}$ ОЭА для закаленных образцов понижаются. По-видимому, последний результат объясняется существованием в расплавах смесей ПЭ и ОЭА диффузных межфазных областей, в которых макромолекулы ОЭА при быстром охлаждении не способны к кристаллизации вследствие препятствий, накладываемых полистиленовой матрицей. С другой стороны, поскольку значения $\Delta H_{пл}$ ПЭ (т. е. глубина закристаллизованности ПЭ) в широком диапазоне φ остаются примерно постоянными, можно сделать качественный вывод о том, что образование размытых

межфазных слоев в системе ОЭА — ПЭ происходит в аморфных областях ПЭ, т. е. в межструктурных областях. Далее, как указывалось выше, глубина закристаллизованности ОЭА возрастает (т. е. кажущаяся степень совместимости понижается) при увеличении времени кристаллизации (рис. 2). Это означает, что растворимость ОЭА в ПЭ контролируется не термодинамическими, а кинетическими факторами (скоростью релаксационных процессов в межфазных областях).

Как видно из рис. 1 и 2, в интервале $\phi=30-0$ вес. ч. наблюдается заметное понижение $T_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$ ОЭА. Поскольку данная область концентраций примерно соответствует выполнению условия плотнейшей упаковки дисперсных частиц ПЭ в смеси, можно предположить, что в области

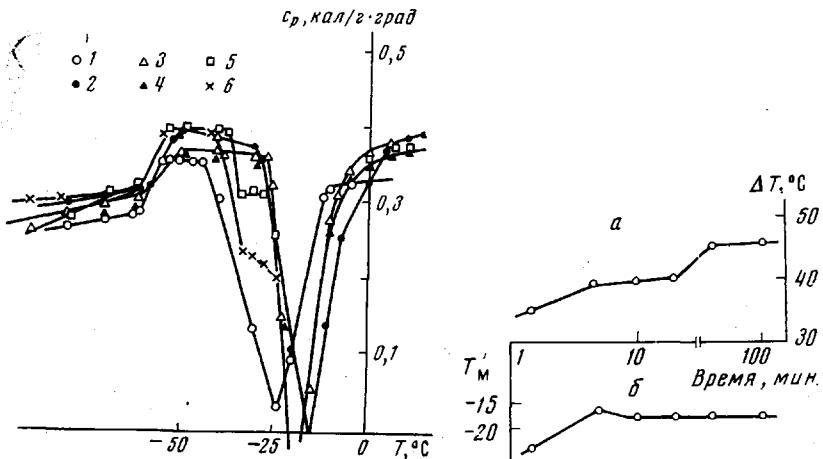


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Теплоемкость образца с $\phi=50$ вес. ч., закаленного при 80° . Время выдержки при 160° : 1,5 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 40 (5) и 100 мин. (6)

Рис. 4. Зависимость ΔT (а) и T_m' (б) ОЭА от времени выдержки при 160° для образца с $\phi=50$ вес. ч.

$50-80^\circ$ система состоит из сплошной жесткой матрицы закристаллизованного ПЭ, в которой распределены жидкие частицы ОЭА. Очевидно, в этих условиях поверхность полимерного наполнителя будет кинетически затруднять кристаллизацию ОЭА, что приведет к понижению его глубины закристаллизованности и $T_{\text{пл}}$, как это и наблюдается экспериментально.

Как видно из рис. 1, значения T_m образцов ОЭА, прогретых до 80° , вначале несколько возрастают, проходят через широкий максимум при $\phi=30-50$ вес. ч. и затем начинают понижаться, в то время как значения T_m' монотонно понижаются от -18 до -33° . Наблюданное понижение «эффективной» степени переохлаждения при кристаллизации из расплава, а также уменьшение разности между T_m' ОЭА и температурой стеклования T_c при кристаллизации закаленных образцов можно объяснить тем, что в указанных образцах ПЭ распределен в виде твердых дисперсных частиц, которые играют роль инициаторов кристаллизации ОЭА [18]. С другой стороны, при прогреве смесей до 160° в диапазоне $\phi=100-50$ вес. ч. значения T_m и T_m' ОЭА остаются приблизительно постоянными, что может свидетельствовать об исчезновении влияния ПЭ на кристаллизацию ОЭА в результате эффекта микрорасслоения несовместимых фаз.

Для более детального изучения влияния способа приготовления и термообработки образцов на характер неизотермической кристаллизации ОЭА в смеси нами был исследован образец с $\phi=50$ вес. ч. (рис. 3). Графики

зависимости величин T_m' ОЭА и «скорости кристаллизации» * ΔT от t показаны на рис. 4. Из приведенного рисунка видно, что значения T_m' ОЭА вначале резко возрастают, а после 5 мин. остаются неизменными, в то время как на кривой зависимости ΔT от t наблюдаются два подъема при 5 и 40 мин. При $t < 5$ мин. частицы ПЭ не успевают полностью расплавиться при 160° , и при последующем охлаждении сохраняют способность инициирования кристаллизации ОЭА благодаря ориентирующему влиянию их поверхности на прилегающие (граничные) участки олигоэфира, как это наблюдалось ранее для систем ОЭА — минеральные наполнители [18]. Исчезновение зародышеобразующего действия ПЭ при $t > 5$ мин., вероятно, связано с процессом микrorасслоения расплава на две жидкые несмешивающиеся фазы, и, наконец, при $t > 40$ мин. происходит образование размытых межфазных слоев в результате диффузии сегментов ОЭА в межструктурные участки ПЭ. Следовательно, при охлаждении до 80° система, выдержанная при 160° более 40 мин., будет состоять из жидкой фазы ОЭА и жесткого каркаса закристаллизованного ПЭ, содержащего некоторое количество «связанного» ОЭА в межфазных областях. Полиэтиленовый каркас, естественно, оказывает тормозящее влияние на кристаллизацию связанного ОЭА, приводя к замедлению ваттовой кристаллизации олигоэфирной фазы, что выражается в возрастании ΔT и сдвиге T_m' ОЭА в область более высоких температур. Кроме того, наличие областей связанного ОЭА должно приводить к наложению процесса кристаллизации последнего на кристаллизацию остального объема олигоэфира. Этот эффект действительно проявляется в виде появления характерного «плеча» в низкотемпературной области на термограмме кристаллизации (рис. 3).

Таким образом, результаты исследования системы ОЭА — ПЭ в неизотермических условиях показали, что указанные полимеры во всем диапазоне их относительного содержания являются термодинамически несовместимыми, однако возможно образование размытого переходного слоя в результате диффузии сегментов ОЭА в межструктурные участки ПЭ. Появление диффузной межфазной границы раздела приводит к исчезновению зародышеобразующего действия частиц ПЭ и замедлению неизотермической кристаллизации ОЭА в присутствии жесткой полиэтиленовой матрицы.

Для проведения дилатометрических измерений кинетики кристаллизации ПЭ и ОЭА был выбран образец с $\varphi=50$ вес.ч. Экспериментальные кривые зависимости высоты мениска ртути h_t от времени изотермической кристаллизации t обрабатывали в соответствии с уравнением Аврами [15]

$$\theta = \exp(-kt^n),$$

где $\theta = (h_t - h_\infty) / (h_0 - h_\infty)$, h_0 и h_∞ — высота мениска при $t=0$ и $t=\infty$ соответственно, n — параметр, характеризующий механизм кристаллизации (тип возникающих и растущих кристаллических структур), k — константа скорости кристаллизации. При гетерогенном зародышеобразовании значения k выражаются формулами $4/\pi N_1 G^3$ и $\pi G^2 N_2 l$ при $n=3$ и 2 соответственно (здесь N_1 — плотность зародышей кристаллизации, N_2 — частота зародышеобразования, G — скорость линейного роста кристаллических структур, $l=\text{const}$ — высота кристаллита). Температурная зависимость скорости кристаллизации G описывается зависимостью [14]

$$G = G_0 \exp(-\Delta F/kT) \exp(-\Delta E/kT) \quad (3)$$

В уравнении (3) величина ΔF представляет собой свободную энергию образования зародыша кристаллизации критических размеров, ΔE — энергия активации процесса сегментального переноса через границу раздела

* Приближенно определяется температурным интервалом между началом и концом процесса неизотермической кристаллизации.

расплав — кристалл, k — константа Больцмана, T — абсолютная температура, G_0 — предэкспоненциальный множитель. Как показал Гоффман [21, 22], при кристаллизации полимеров из расплава по механизму образования поверхностных зародышей со сложенными цепями величина $\Delta F/kT$ может быть выражена уравнением

$$\Delta F/kT = 4b_0\sigma_e T_{\text{пл}}^0/\Delta H_{\text{пл}} \Delta T kT, \quad (4)$$

в котором b_0 — толщина мономолекулярного поверхностного зародыша кристаллизации, σ и σ_e — свободная поверхностная энергия боковых и торцевых (содержащих складки) граней зародыша соответственно, $\Delta H_{\text{пл}}$ и $T_{\text{пл}}^0$ — соответственно энталпия и равновесная температура плавления

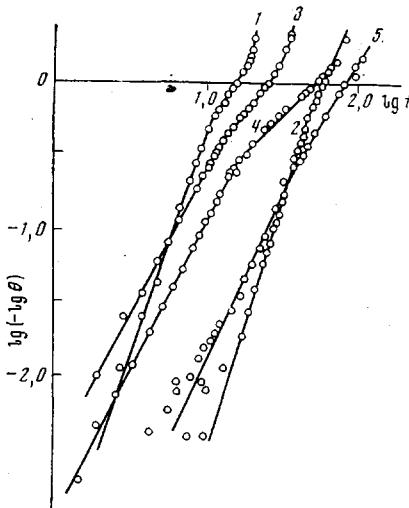


Рис. 5

Рис. 5. Изотермы кристаллизации чистого ПЭ (1, 2) и его смесей с ОЭА с $\Phi=50$ вес. ч. (3-5) при 122,9 (1, 3), 123,3 (4), 124,3 (2) и 124,5° (5)

Рис. 6. Зависимость скорости кристаллизации $X=[-\lg t_{t_0} + B/2,303(T-T_0)]$ от $1/T \Delta T$ для ПЭ (1) и его смеси с ОЭА с $\Phi=50$ вес. ч. (2)

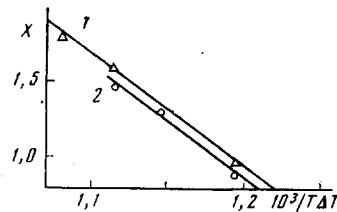


Рис. 6

бездефектного полимерного кристалла бесконечно большого молекулярного веса и $\Delta T=T_{\text{пл}}^0-T$. Для линейного ПЭ $T_{\text{пл}}^0=418,5^\circ\text{K}$ и $\Delta H_{\text{пл}}=-950 \text{ кал/моль}$ [15, 23], для ОЭА $\Delta H_{\text{пл}} \approx 5100 \text{ кал/моль}$ [18, 19]. Для кристалла ОЭА бесконечного молекулярного веса получено $T_{\text{пл}}^0=343^\circ\text{K}$ [24]. Аналогичный расчет для использованного нами образца ОЭА 2770 приводит к значению $T_{\text{пл}}^0=328^\circ\text{K}$.

При оценке величины $\Delta E/kT$ в уравнении (3) обычно исходят из предположения о сходном характере процессов сегментального переноса в пе-

Параметры уравнения Аврами для кинетики кристаллизации ПЭ и ОЭА

Φ , вес. ч.	$T, ^\circ\text{C}$	$-\lg k$	n	$t_{1/2}$, мин.	Φ , вес. ч.	$T, ^\circ\text{C}$	$-\lg k$	n	$t_{1/2}$, мин.
Полиэтилен									
0	122,0*	—	—	8,8	100	30,2	3,6	2,67	19,3
	122,9	3,33	2,9	12,4		31,4	3,705	2,71	20,2
	124,3	5,9	3,33	53,7		32,7	3,97	2,63	28,2
50	122,9	2,59	1,96	17,4		34,15	4,87	3,01	36,8
	123,3	3,0	2,0	26,3		36,8	6,04	2,99	92,4
	124,5	4,17	2,23	63,0	50	39,4	1,91	1,32	21,1
						41,1	2,29	1,41	32,3
						43,3	3,04	1,7	49,5
Олигоэтиленгликольадипинат									

* Займствовано из [29].

реохлажденных жидкостях при кристаллизации и при вязком течении [21, 22]. Поскольку температурная зависимость вязкости переохлажденных жидкостей хорошо описывается эмпирическим уравнением Фогеля — Таммана [25]

$$\ln \eta = A + B/(T - T_0), \quad (5)$$

то вместо члена $\Delta E/kT$ в уравнение (3) можно подставить выражение $[B/(T - T_0)]$ [26], B и T_0 — эмпирические константы вещества [25]. Для ПЭ $B=1470^\circ\text{K}$ и $T_0=160^\circ\text{K}$ [27], в то время как для ОЭА с $M=2770$ ранее было получено [17] $B=1260^\circ\text{K}$ и $T_0=175^\circ\text{K}$ (для высокотемпературной области неаррениусовского течения).

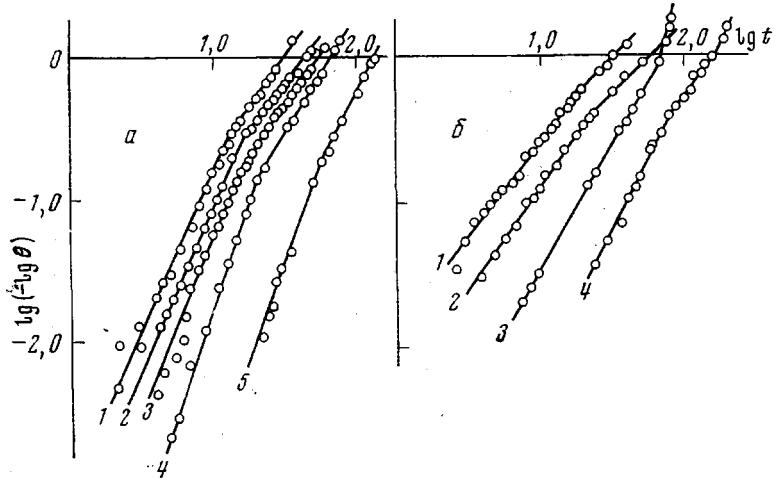


Рис. 7. Изотермы кристаллизации ОЭА (а) и его смеси с ПЭ при $\varphi=50$ вес. ч. (б):

а — 30,2 (1), 31,4 (2), 32,7 (3), 34,15 (4) и 36,8° (5); б — 39,4 (1), 41,1 (2), 43,3 (3), 45,1° (4) после прогрева при 80°

Кристаллизация ПЭ. Изотермы кристаллизации ПЭ, построенные в координатах уравнения Аврами, показаны на рис. 5. В таблице приведены численные значения параметров n и k , а также полупериода кристаллизации $t_{1/2}$, рассчитанного по формуле [28] $t_{1/2}=(\ln 2/k)^{1/n}$. Как видно из приведенных данных, при кристаллизации чистого ПЭ значения n близки к 3, что обычно связывают [15, 28] с ростом трехмерных кристаллических структур (сферолитов) на гетерогенных зародышах. Эти представления согласуются с экспериментальными данными по морфологии тонких пленок ПЭ, закристаллизованных в идентичных условиях. Из данных таблицы также видно, что кристаллизация ПЭ в смеси описывается значением $n \approx 2$. Конкретная причина изменения механизма кристаллизации ПЭ в присутствии жидкого ОЭА остается неясной, однако можно предположить, что понижение n связано с одновременным протеканием процессов кристаллизации ПЭ в объеме и в размытых межфазных областях на зародышах различной природы.

Из графика температурной зависимости скорости кристаллизации ПЭ (рис. 6) видно, что указанные зависимости описываются параллельными прямыми. Некоторое замедление кристаллизации ПЭ в присутствии ОЭА может быть связано либо с возрастанием члена $\Delta E/kT$ в результате уменьшения параметра ΔT в знаменателе формулы (4), либо с увеличением члена $\Delta E/kT$ в формуле (5) вследствие повышения T_0 . Результаты численного расчета показывают, что удовлетворительное совпадение прямой 2 с прямой 1 на рис. 6 может быть достигнуто путем понижения $T_{\text{пл}}^0$ до $416,5^\circ\text{K}$ или же повышением T_0 до 163°K . По нашему мнению, более ре-

альным представляется уменьшение $T_{\text{пл}}^{\circ}$ ПЭ в результате некоторого пластифицирующего влияния жидкого ОЭА, поскольку известно, что введение разбавителей сопровождается не увеличением, а уменьшением параметра T_o [27].

Кристаллизация олигоэфира. На рис. 7, а показаны изотермы кристаллизации чистого ОЭА, по которым были рассчитаны значения параметров n , k и $t_{1/2}$, приведенные в таблице. Близкие к $n=3$ значения параметра n для начальной стадии кристаллизации ОЭА соответствуют росту сферолитов на гетерогенных зародышах, что согласуется с результатами оптико-микроскопических исследований. Некоторое замедление кристаллизации на заключительной стадии, сопровождающееся уменьшением n до ~ 2 , вероятно, связано с наличием некристаллизующихся примесей в расплаве ОЭА.

Изотермы кристаллизации ОЭА в присутствии дисперсных частиц ПЭ после прогрева смеси до 80° показаны на рис. 7, б; численные значения параметров уравнения Аврами приведены также в таблице. Из полученных данных видно, что введение дисперсных частиц полимерного наполнителя в расплав олигоэфира приводит к изменению механизма кристаллизации (понижение значений n), а также к возрастанию ее скорости (смещение изотерм в сторону более высоких температур и уменьшение значений $t_{1/2}$). Полученные при этом дробные значения n в диапазоне $n=-1,96-1,32$ (таблица), по-видимому, свидетельствуют о наложении процессов одномерного и двумерного роста кристаллических структур ОЭА на зародышах, возникающих в граничных участках вблизи поверхности частиц ПЭ. С другой стороны, значительное ускорение кристаллизации ОЭА в присутствии частиц ПЭ наглядно видно из графиков на рис. 8. Было обнаружено, что линейность температурной зависимости скорости кристаллизации в обоих случаях (прямые 1 и 2) достигается при значении $T_o=180^\circ$ К, однако наклон прямой 2 примерно вдвое меньше, чем прямой 1. Очевидно, наблюдаемое явление свидетельствует о понижении свободной поверхностной энергии боковых граней зародыша кристаллизации σ в уравнении (4) в результате смачивания частиц ПЭ расплавом олигоэфира. Иначе говоря, дисперсные частицы ПЭ в данном случае оказывают зародышеобразующее действие в расплаве ОЭА аналогично минеральным наполнителям [28].

На рис. 9 представлены изотермы кристаллизации ОЭА в присутствии ПЭ. К сожалению, сложный характер полученных изотерм не позволяет провести их обработку в соответствии с уравнением Аврами, и поэтому мы ограничимся лишь качественным обсуждением результатов. Прежде всего, сравнение изотерм на рис. 7, б и 9 позволяет сделать качественный вывод о снижении валовой скорости кристаллизации ОЭА при прогреве системы до 160° , что свидетельствует, вероятно, об исчезновении зародышеобразующего действия ПЭ в результате образования размытой межфазной границы раздела. Полученный результат находится в полном согласии с описанными выше данными исследования процесса неизотермической кристаллизации ОЭА в идентичном образце. Далее, как видно из рис. 9, на изотермах 1 и 2 после начального участка быстрой стадии кристаллизации наступает короткое замедление, которое затем снова сменяется ускорением процесса в заключительной стадии. На изотермах 3-5 начальный участок выражен гораздо слабее, однако существенно возросла продолжительность промежуточной медленной стадии кристаллизации, что приводит к общему снижению валовой скорости кристаллизации для изотерм 2-3 по сравнению с изотермами 1, 2. Длительная кристаллизация ПЭ при повышенных температурах (изотермы 1, 2) способствует повышению степени кристалличности ПЭ, что должно приводить к уменьшению содержания диффузных межфазных областей в системе. В результате быстрой кристаллизации ПЭ при пониженных температурах степень кристалличности последнего понижается и возрастает доля межфазных обла-

стей, в которых процесс кристаллизации ОЭА тормозится каркасом ПЭ, что проявляется в расширении медленной стадии кристаллизации «связанного» ОЭА на изотермах 3–5.

Таким образом, результаты исследования композиций на основе термодинамически несовместимых кристаллизующихся полимеров согласуются с представлением о том, что при определенном режиме термообработки в

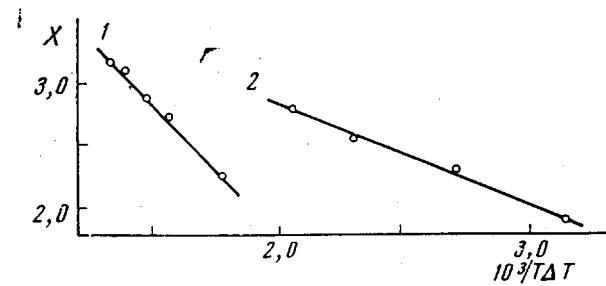
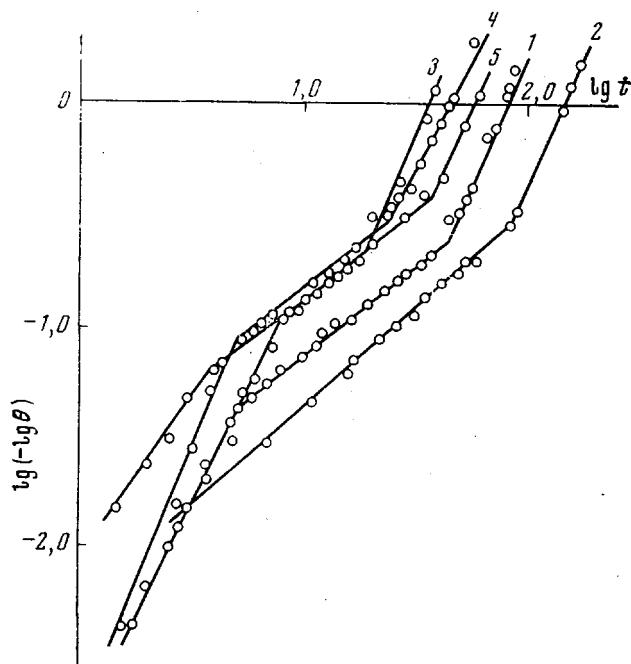


Рис. 8. Зависимость $X = [-\lg t_{1/2} + B/2,303(T - T_0)]$ от $1/T \Delta T$ для ОЭА (1) и его смеси с ПЭ с $\varphi=50$ вес. ч. (2)



ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Вуюцкий, В. Л. Вакула, Механика полимеров, 1969, 455.
2. L. Bohn, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 213, 55, 1966.
3. T. Hata, Kobunshi, 20, 357, 1971.
4. S. Krause, Rev. Macromol. Chem., C7, 251, 1972.
5. В. Н. Кулезнев, Диссертация, 1973.
6. D. Patterson, Rubber Chem. and Technol., 40, 1, 1967.
7. С. С. Вуюцкий, Сб. Гетерогенные полимерные материалы, «Наукова думка», 1973, стр. 3.
8. E. Helfand, Y. Tagami, J. Polymer Sci., B9, 741, 1971.
9. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабулях, Докл. АН СССР, 205, 635, 1972.
10. В. П. Привалко, Ю. В. Пасечник, Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б15, 387, 1973.
11. Y. Fujikawa, T. Matsumoto, T. Kawai, H. Maeda, Kobunshi Kagaku, 27, 893, 1970.
12. H. Mitomo, H. Tonami, Kobunshi Kagaku, 28, 630, 1971.
13. Ю. С. Липатов, А. Е. Несторов, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 399.
14. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
15. P. J. Flory, A. Vrij, J. Amer. Chem. Soc., 85, 3548, 1963.
16. В. П. Привалко, Высокомолек. соед., А14, 1235, 1972.
17. В. П. Привалко, В. Ф. Шумский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед. А14, 764, 1972.
18. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., А12, 1340, 1970.
19. S. Y. Hobbs, F. W. Billmeyer, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1387, 1970.
20. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. В. Мозжухина, Высокомолек. соед., А13, 103, 1971.
21. J. D. Hoffman, J. J. Weeks, J. Chem. Phys., 37, 1723, 1962.
22. J. D. Hoffman, SPE Trans., 4, 315, 1964.
23. А. Шарплес, Кристаллизация полимеров, «Мир», 1970.
24. В. П. Привалко, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1973, вып. 14.
25. G. C. Berry, T. G. Fox, Advances Polymer Sci., 5, 261, 1967.
26. J. H. Magill, D. J. Plazek, J. Chem. Phys., 46, 3757, 1967.
27. A. A. Miller, J. Polymer Sci., 6, A-2, 249, 1968.
28. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, С. С. Крафчик, Ю. Ю. Керча, Сб. Гетерогенные полимерные материалы, «Наукова думка», 1973, стр. 33.
29. Polymer Handbook, ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, Interscience, 1966.