

УДК 541.64:532.78:547 (313.2+361.2)

ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА  
И ВИНИЛАЦЕТАТА*Е. Л. Виноградов, М. А. Мартынов, Т. Н. Сарминская,  
Е. А. Леоско*

Получены кривые ДТА и экспериментальные зависимости степени кристалличности сополимеров этилена и винилацетата от температуры. Определены относительные величины дефектов первого и второго рода в кристаллитах сополимеров. Экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с теорией кристаллизации сополимеров, учитывающей кинетические ограничения и включение «некристаллизующихся» звеньев в кристалллы.

Теория кристаллизации, развитая Флори [1], лишь качественно согласуется с экспериментальными данными для кристаллизующихся сополимеров. Расхождение между теорией и экспериментом обусловлено, в первую очередь, влиянием кинетических факторов на процесс кристаллизации [2] и включением в кристалллы «некристаллизующихся» звеньев сополимеров [3–7].

В данной работе сделана попытка учесть оба эти обстоятельства путем введения соответствующих поправок в теоретические выражения Флори [1] и сопоставить модифицированную теорию кристаллизации с экспериментальными данными, полученными для статистических сополимеров этилена и винилацетата (СЭВ).

## Экспериментальная часть

СЭВ получали полимеризацией в массе при 200° и давлении 1200–1500 атм в присутствии инициатора – перекиси трет. бутилпербензоата.

Содержание звеньев винилацетата (ВА) в СЭВ определяли методом ИК-спектроскопии \*.

Перед испытаниями образцы прогревали при 120° в течение 0,5 часа и затем охлаждали в течение 1 часа до 20°. Дифрактограммы образцов получали на установке УРС-50-ИМ на медном излучении с применением двойного последовательного фильтра никель – кобальт.

После обработки кривых по методу Росса были определены рентгеновская степень кристалличности  $X$ , относительные величины дефектов кристаллической решетки первого и второго рода и дефектов по Холлу [8].

Погрешность определений рентгеновской степени кристалличности составляла  $\pm 1\%$ , относительной величины дефектов  $\pm 0,6\%$ . Термомеханические кривые образцов СЭВ (рис. 1) получали по методу вдавливания шарика при скорости нагревания 36 град/час. Диаметр шарика 6 мм, диаметр образцов 15 мм, высота образцов 7 мм, величина нагрузки 1 кГ, время нагружения 20 сек., период нагружения 5 мин.

Результаты термомеханического анализа использовали для расчета температурной зависимости степени кристалличности полимеров, так как это описано в работах [9, 10].

Кривые ДТА снимали на деривографе фирмы МОМ при скорости нагревания 36 град/час.

Координаты минимумов кривых (температуры, при которых тепло поглощается с максимальной скоростью) представлены в таблице \*\*.

\* Содержание ВА в образцах сополимеров определено Г. С. Поповой.

\*\* Термомеханический и дифференциальный термический анализ СЭВ проводили при участии А. В. Григорьевой.

## Результаты и их обсуждение

С увеличением содержания «некристаллизующихся» звеньев ВА в СЭВ степень кристалличности уменьшается (таблица), что качественно согласуется с теоретическими выводами [1]. Относительная величина дефектов второго рода, характеризующих нарушение порядка кристаллической решетки на значительных расстояниях, при этом не меняется, а относительная величина дефектов первого рода, характеризующих локальные нарушения порядка в решетке, возрастает более чем в два раза. Увеличение относительной величины локальных дефектов, очевидно, является следствием «захвата» растущими кристаллитами полиэтилена «некристаллизующихся» звеньев ВА.

Таким образом, мольная доля способных кристаллизоваться звеньев сополимера  $X_k$  равна

$$X_k = X_A + \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i (1 - X_A)^i X_A^2 i, \quad (1)$$

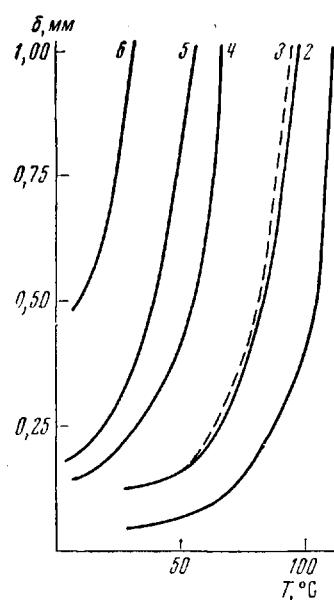
где  $X_A$  — мольная доля «кристаллизующихся» звеньев полиэтилена;  $(1 - X_A)$  — мольная доля звеньев ВА в сополимере;  $i(1 - X_A) X_A^2$  — мольная доля звеньев ВА, входящих в последовательности из  $i$  звеньев;  $\alpha_i$  — коэффициент, определяющий вероятность включения в кристаллит последовательностей из  $i$  «некристаллизующихся» звеньев;  $\alpha_i < 1$ .

Очевидно, в формуле (1) членами с индексом  $i \geq 2$  можно пренебречь.

Как следует из экспериментальных данных [5, 7], включение в кристаллиты «некристаллизующихся» звеньев приводит к значительному уменьшению мольной теплоты плавления  $\Delta H_m$ . Это уменьшение при  $X_A > 0,95$  можно описать формулой

$$\Delta H_m = \Delta H_m^0 (1 - 2,5 \sqrt{1 - X_A}). \quad (2)$$

Рис. 1. Температурные зависимости глубины погружения шарика в образец СЭВ. Здесь и на рис. 4 цифры у кривых — номера образцов в таблице



Предположим, что изменение мольной свободной энергии плавления подчиняется тому же закону. Тогда параметр  $\theta$  теории Флори [1], определяющий вероятность плавления способной кристаллизоваться последовательности звеньев, будет равен

$$\theta = \frac{\Delta H_m^2}{R} (1 - 2,5 \sqrt{1 - X_A}) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{пл}^0} \right), \quad (3)$$

где  $\Delta H_m^0$  и  $T_{пл}^0$  — мольная теплота плавления и температура плавления бездефектных кристаллитов соответственно.

Следует отметить, что кинетические ограничения процесса кристаллизации существенны как при высоких температурах и низких значениях степени кристалличности (мала вероятность столкновения длинных кристаллизующихся последовательностей звеньев), так и при низких температурах и высоких значениях степени кристалличности (велики пространственные ограничения движений полимерных цепей из-за уже образовавшихся кристаллитов) [2]. В результате кинетических ограничений вероятность включения последовательности звеньев в кристаллиты уменьшается в  $1/\beta$  раз [11, 12], причем можно считать, что в достаточно узкой области составов ( $X_A > 0,95$ ) коэффициент  $\beta$  по изложенным выше соображениям не зависит от температуры и состава сополимера.

В этой области состав  $X_{\text{к}} \approx X_A$ . С учетом сделанных предположений окончательно получим

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} = \frac{1}{T_{\text{пл}}^{\circ}} - \frac{R \ln X_A}{\Delta H_m^{\circ} (1 - 2,5 \sqrt{1 - X_A})} \quad (4)$$

$$w = \beta (1 - X_A)^2 X_A^{\zeta^*} \left\{ \frac{X_A}{(1 - X_A)^2} - \frac{e^{-\theta}}{(1 - e^{-\theta})^2} + \frac{\zeta^*}{1 - X_A} - \frac{\zeta^*}{1 - e^{-\theta}} \right\} \quad (5)$$

$$\zeta^* = \frac{\frac{2\sigma}{RT} - 2 \ln \frac{1 - X_A}{1 - e^{-\theta}}}{\theta + \ln X_A}, \quad (6)$$

где  $w$  — степень кристалличности сополимера;  $\zeta$  — предельное число звеньев в последовательности, способной войти в кристаллит (последовательно-

#### Данные рентгеноструктурного и дифференциального термического анализа СЭВ

Образец, №	Содержание звеньев ВА, мол. %	$X$ при 20°, вес. %	Относительная величина дефектов, %			Температуры минимумов кривых ДТА, °C
			по Холлу	второго рода	первого рода	
1	0	42	1,2	4,3	2,5	108
2	3,1	18	1,2	4,5	4,1	94; 45
3	4,2	18	1,0	4,4	3,8	94; 45
4	7,5	9	1,0	4,7	4,9	85; 45
5	9,8	6	1,8	4,6	6,7	81; 45
6	17,9	3	—	—	—	55; 30

сти, для которых  $\zeta < \zeta^*$  в кристаллите не входят);  $\sigma$  — поверхностная свободная энергия на моль звеньев, расположенных на концах кристаллитов.

Температура максимальной скорости поглощения тепла при плавлении кристаллитов сополимера (минимум кривой ДТА  $T_{\text{мин}}$ ) находится из условия

$$\frac{\partial^2 w}{\partial T^2} \Big|_{T=T_{\text{мин}}} = 0 \quad (7)$$

Формулы (4) и (5) можно сопоставить с экспериментальными данными для сополимеров этилена, имеющих структуру  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-(\text{CH}_2-\text{CHR})_n$ .

Из рис. 2 видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с уравнением (4) даже при  $X_A < 0,95$  (кривая 2), в то время как теория Флори [1], не учитывающая включение «некристаллизующихся» звеньев в кристаллите, предсказывает значительно более медленное уменьшение  $T_{\text{пл}}$  с уменьшением  $X_A$ , чем наблюдаемое экспериментально (кривая 1). При расчете  $T_{\text{пл}}$  по формуле (4) использовали значения  $T_{\text{пл}}^{\circ}=137,5^{\circ}$ ,  $\Delta H_m^{\circ}=960 \text{ кал/моль}$  [13].

На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости  $w=w(T)$  для полиэтиленов, часть атомов водорода в которых замещена группами  $R=\text{CH}_3$  и  $R=n\text{-C}_3\text{H}_7$ , [2]. Экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с теорией (формулы (5), (6)). В то же время теория Флори [1] предсказывает значительно более высокую степень кристалличности сополимеров по сравнению с экспериментально наблюдаемой (кривая 1, рис. 3). При расчетах по формулам (5) и (6) \* использовали значения  $\beta=0,6$ ,  $\sigma=30 \text{ эрг/см}^2$  [14].

\* Расчеты были выполнены с использованием ЭВМ «Мир» Г. М. Кокко.

При обсуждении экспериментальных данных, относящихся к СЭВ, следует учесть, что «некристаллизующимися» звеньями сополимера являются наряду со звеньями ВА точки длинно- и короткоцепного ветвлений. Разветвленность цепей полиэтилена высокого давления (образец 1) определяет понижение  $T_{\min}$  этого полимера до  $108^\circ$  по отношению к  $T_{\text{пл}}^0 = 137,5^\circ$ .

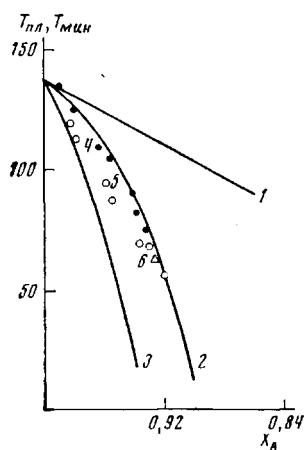


Рис. 2

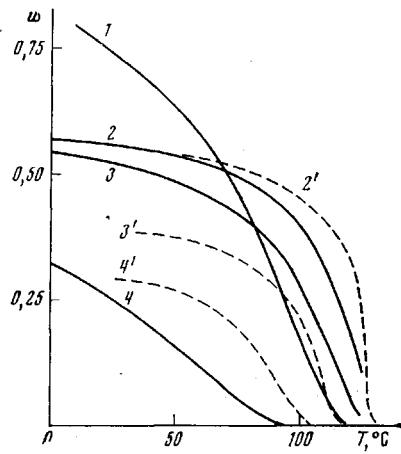


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $T_{\text{пл}}$  от состава сополимера по Флори [1] (1), уравнению (4) (2) и уравнению  $T_{\min} = f(X_A)$ ; экспериментальные точки соответствуют сополимерам этилена с  $R=CH_3$  (4) и  $n-C_3H_7$  (5) и  $C_2H_5$  (6)

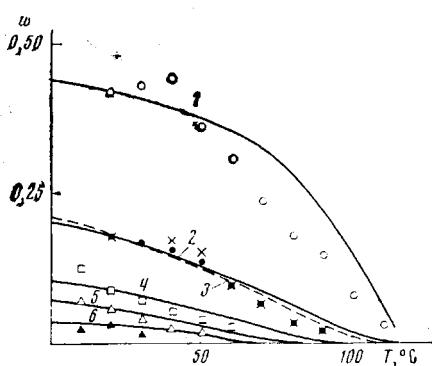


Рис. 4

Рис. 3. Теоретические (1-4) и экспериментальные кривые (2'-4') зависимости степени кристалличности сополимеров этилена от температуры, построенные по Флори [1] (1) и по формулам (5), (6) (2-4) при  $R=CH_3$  (1, 2, 2', 4, 4') и  $n-C_3H_7$  (3, 3') и  $X_A=0,955$  (1, 4, 4'),  $0,988$  (2, 2') и  $0,982$  (3, 3')

Рис. 4. Зависимость степени кристалличности СЭВ от температуры, вычисленные по формулам (5), (6) (1-6); точки - экспериментальные данные

Содержание «некристаллизующихся» звеньев в СЭВ с учетом точек ветвления ( $1-X_A$ ) можно найти по величине  $T_{\min}$  и теоретической зависимости  $T_{\min}=f(X_A)$  (кривая 3, рис. 3). Так для полиэтилена высокого давления ( $1-X_A=0,022$ ). На кривых ДТА образцов СЭВ 2-6 обнаруживаются два минимума (таблица). Таким образом, можно считать, что СЭВ представляют совокупность сополимеров, отличающихся составом (СЭВ композиционно неоднородны). Содержание кристаллитов сополимеров различных типов, отличающихся экспериментально определяемыми температурами  $T_{\min}$ , можно рассчитать, решив систему уравнений

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{(1 - 2,5 \sqrt{1 - X_A}) w_1}{(1 - 2,5 \sqrt{1 - X_{A_2}}) w_2}, \quad (8)$$

$w_1 + w_2 = w$ , где  $w_i$  — весовая доля кристаллитов  $i$ -го типа, имеющих мольную долю «кристаллизующихся» звеньев  $X_{A_i}$ ;  $I_i$  — площадь под кривой ДТА около  $i$ -го минимума, появление которого обусловлено плавлением кристаллитов  $i$ -го типа.

Температурная зависимость степени кристалличности СЭВ является наложением кривых  $w_i = f(T)$  и рассчитывается по уравнениям (5), (6) и (8). Из рис. 4 видно, что и в случае СЭВ эксперимент и теория удовлетворительно согласуются.

Научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
11 XII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, Trans. Faraday Soc., 51, 848, 1955.
2. M. J. Richardson, P. J. Flory, J. B. Jackson, Polymer, 4, 221, 1963.
3. P. R. Eicharn, J. Polymer Sci., 31, 197, 1958.
4. P. R. Swan, J. Polymer Sci., 56, 409, 1962.
5. F. J. Holdsworth, A. Keller, Makromolek. Chem., 125, 94, 1969.
6. T. Kawai, K. Ujihara, H. Maeda, Makromolek. Chem., 132, 87, 1970.
7. R.-J. Roe, H. F. Cole, E. P. Otacka, Polymer Preprints, 12, 311, 1971.
8. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972, стр. 7, 15, 35.
9. Е. Л. Виноградов, М. А. Мартынов, Н. А. Сибирякова, И. В. Курбатова, Высокомолек. соед., А14, 1652, 1972.
10. Е. Л. Виноградов, И. В. Курбатова, М. А. Мартынов, Н. А. Сибирякова, Пласт. массы, 1972, № 7, 24.
11. H. Kilian, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 189, 23, 1963.
12. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 637, 1964.
13. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 125.
14. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1969, стр. 33.