

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Тугуши, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, В. Г. Данилов, Г. М. Черкасова, Г. М. Цейтлин, Высокомолек. соед., A15, 969, 1973.
2. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay, C. E. Sroog, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
3. Д. С. Тугуши, Диссертация, 1972.
4. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A13, 2006, 1971.
5. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A9, 1914, 1967.
6. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, Высокомолек. соед., A14, 1036, 1972.

УДК 541.64:532.78

## КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА, ДИСПЕРГИРОВАННЫХ В ПОЛИМЕРНОЙ СРЕДЕ

**О. В. Романкевич, А. Н. Гопкало, Л. В. Гржималовская,  
А. В. Юдин**

При смещении термодинамически несовместимых полимеров частицы одного из них распределяются в другом с образованием дисперсной фазы. При этом число частиц дисперсной фазы может варьироваться в широких пределах.

При кристаллизации полиоксиметилена (ПОМ) в зависимости от условий проведения этого процесса в 1 см<sup>3</sup> может содержаться от 10<sup>3</sup> до 10<sup>8</sup> предшествующих зародышей [1, 2]. Очевидно, что, если 1 см<sup>3</sup> ПОМ будет диспергирован в полимерной дисперсионной среде со средним размером частиц 10 мкм, то общее число частиц ПОМ будет больше, чем число предшествующих зародышей.

На основании изложенного можно предположить, что в смесях полимеров, содержащих в качестве дисперсной фазы кристаллизующийся полимер, кристаллизация части диспергированного полимера в ряде случаев будет проходить на зародышах гомогенного типа (псевдо- или собственно гомогенных).

Косвенным подтверждением правильности этого предположения служит работа [3]. В ней показано, что более 50% частиц полиэтилена (ПЭ), диспергированного в низкомолекулярной дисперсионной среде, способно к кристаллизации в интервале температур 85–87°, а процесс кристаллизации в целом заканчивается лишь при 84°. На основании результатов эксперимента авторами этой работы был сделан вывод о кристаллизации доли капель расплава ПЭ при большем переохлаждении за счет образования гомогенных зародышей.

Цель данной работы – проверить, реализуется ли такое положение в системах с полимерной дисперсионной средой. Объектами исследования служили смеси полимеров, содержащие в качестве дисперсной фазы ПЭ и ПОМ.

### Экспериментальная часть

Зависимость объемной доли закристаллизованного полимера от температуры кристаллизации при охлаждении расплава с постоянной скоростью получали, используя метод деполяризации света [4–6].

Зависимость числовой доли закристаллизовавшихся капель расплава полимера в дисперсии от температуры кристаллизации получали путем подсчета числа час-

тиц в поле зрения поляризационного микроскопа, закристаллизовавшихся в процессе охлаждения с постоянной скоростью.

Дисперсии ПЭ в ПММА получали двумя различными способами, первый из которых до некоторой степени аналогичен предложенному в работе [3]. Дисперсию ПЭ, отмытую от нитробензола ацетоном, вводили в раствор ПММА в хлороформе. Затем суспензию упаривали на водяной бане и высушивали в вакууме до постоянного веса. Второй способ — высаживание ПЭ и ПММА из их общего раствора с последующим удалением общего растворителя и осадителя.

Для приготовления дисперсии сополимера формальдегида с диоксоланом (СПФА) в касторовом масле сначала получали дисперсию СПФА в ДМФА охлаждением раствора СПФА в ДМФА от 150 до 20°. Затем ДМФА в дисперсии замещали ацетоном, и дисперсию СПФА в ацетоне вводили в касторовое масло с последующим удалением ацетона под вакуумом. Температура плавления СПФА в полученной таким образом дисперсии была равна температуре плавления СПФА, полученного путем высушивания до постоянного веса дисперсии СПФА в ДМФА. Дисперсии гомо- и сополимера формальдегида в полизобутилене (ПИБ) получали введением порошкообразного полимера формальдегида в раствор ПИБ в свежеперегнанном трихлорэтилене с последующим удалением трихлорэтилена.

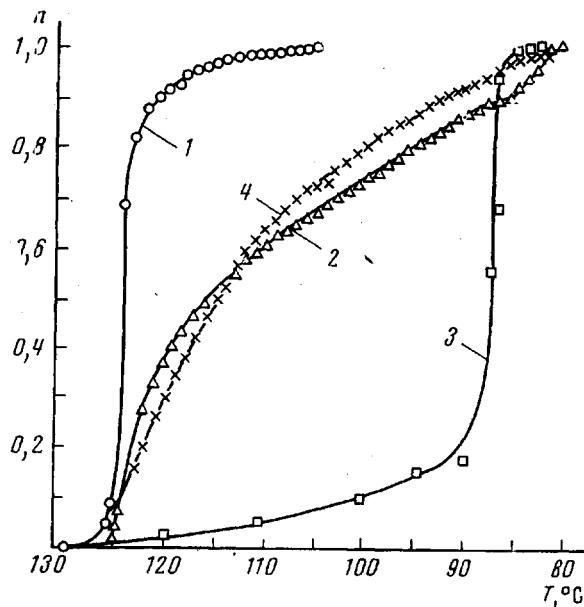
В работе использовали ПЭ низкого давления с  $[\eta]=1,3$  (декалин, 135°); атактический ПММА с  $[\eta]=0,24$  (ацетон, 20°); СПФА (3% сомономера) с  $[\eta]=0,56$  (ДМФА, 150°) и ПОМ с  $[\eta]=0,66$  (ДМФА, 150°).

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты исследований процесса кристаллизации при охлаждении с постоянной скоростью (1 град/мин) дисперсии ПЭ в ПММА представлены в виде кривых кристаллизации на рис. 1.

Сопоставление полученных результатов с данными работы [3] обнаруживает совпадение температурных областей кристаллизации дисперсий ПЭ в низко- и в высокомолекулярной дисперсионной среде.

Рис. 1. Зависимость доли закристаллизовавшегося полимера  $n$  от температуры при охлаждении расплава исходного ПЭ (1); дисперсии ПЭ в ПММА, полученной упариванием суспензий ПЭ в растворе ПММА (2); дисперсии ПЭ в низкомолекулярной дисперсионной среде (по данным работы [3]) (3) и дисперсии ПЭ в ПММА, полученной высаживанием из общего растворителя (4)



Размер частиц дисперсной фазы для исследованных дисперсий ПЭ в ПММА достигал 30 мкм и более, в то время как в случае дисперсии ПЭ в низкомолекулярной дисперсионной среде [3] размеры частиц колебались в значительно более узких пределах (3—7 мкм).

Кривая 3 рис. 1 характеризует числовую долю частиц дисперсии ПЭ, закристаллизовавшихся в процессе охлаждения расплава. На ход кривой кристаллизации существенным образом влияет наличие большого количества небольших по размерам частиц, причем объемная доля этих частиц может быть и небольшой. Методика исследования, использованная для пост-

роения кривых 2 и 4 (рис. 1), позволяет рассчитывать объемную долю дисперсии ПЭ, закристаллизовавшуюся в процессе охлаждения. В этом случае на ход кривой кристаллизации большое влияние оказывает наличие крупных включений ПЭ, даже если число их мало.

По-видимому, различие в ходе кривых кристаллизации дисперсий ПЭ, построенных по нашим данным и по данным работы [3], при совпадении температурного интервала кристаллизации, может быть объяснено как более широким распределением частиц по размерам, так и спецификой принятой методики исследования.

ПЭ в дисперсиях его в ПММА, полученных путем высаживания из общего растворителя, за счет соосаждения содержит некоторое количество ПММА, способного уменьшать линейную скорость кристаллизации ПЭ [7].

Рис. 2. Термограмма кристаллизации дисперсии ПЭ в ПММА при содержании ПЭ 10% и скорости охлаждения 2,5 град/мин

Рис. 3. Зависимость объемной (1, 2) и числовой (3) долей закристаллизованного полимера от температуры при охлаждении расплавов исходного СПФА (1); дисперсии СПФА в ПИБ (2) и дисперсии СПФА в касторовом масле (3)

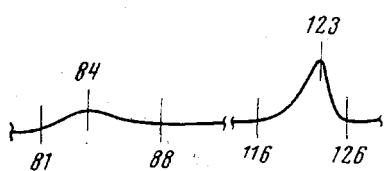


Рис. 2

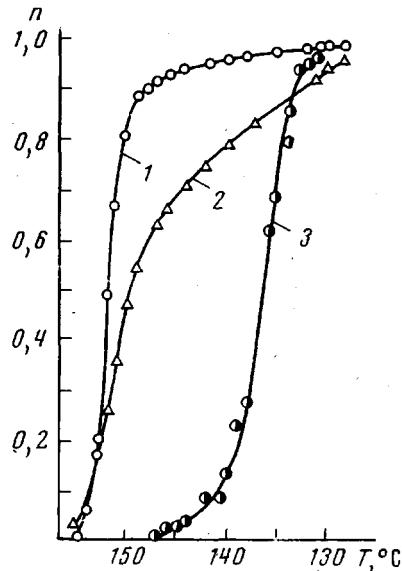


Рис. 3

Однако температурный интервал процесса кристаллизации при охлаждении с постоянной скоростью для этих смесей такой же, как и в случае смеси, полученной упариванием суспензии ПЭ в растворе ПММА.

На термограммах кристаллизации дисперсий ПЭ в ПММА (рис. 2), в отличие от термограмм исходного ПЭ имеется второй пик кристаллизации в области  $84^{\circ}$ . По соотношению площадей первого (при  $123^{\circ}$ ) и второго (при  $84^{\circ}$ ) пиков можно оценить долю полимера, закристаллизованногося на гомогенных зародышах. Эта доля составляет 35 % для дисперсии, содержащей 10 % ПЭ.

Кристаллизация капель переохлажденного расплава СПФА, диспергированных в касторовом масле, при охлаждении с постоянной скоростью проходит при более низких температурах, чем кристаллизация блочного СПФА (рис. 3).

По нашим данным и по данным работы [8], введение больших количеств касторового масла в ПОМ не приводит к изменению его температуры плавления, т. е. касторовое масло не обладает растворяющей способностью по отношению к СПФА.

Кривая 3 на рис. 3 показывает зависимость числовой доли закристаллизовавшихся частиц от температуры при охлаждении с постоянной скоростью, следовательно, в данном случае не могли быть отражены возможное изменение линейной скорости кристаллизации вблизи поверхности раздела капля СПФА — касторовое масло, а также проходящий во времени процесс вторичной кристаллизации.

По-видимому, как в случае дисперсии ПЭ, так и в случае дисперсии СПФА в низкомолекулярной дисперсионной среде кристаллизация части капель расплава проходит на зародышах гомогенного типа. Температура окончания кристаллизации СПФА на этих зародышах при использованных нами условиях охлаждения и приготовления дисперсии СПФА лежит в интервале 130–128°.

Кристаллизация исходного СПФА проходит на 90% при охлаждении до 148°; в случае дисперсии СПФА в ПИБ кристаллизация на 90% проходит при охлаждении до 132° (рис. 3). Таким образом, как и в случае дисперсии СПФА в касторовом масле, в дисперсии СПФА в ПИБ наблюдается сдвиг в сторону низких температур кристаллизации.

Сопоставление экспериментальных данных показывает небольшое различие в температурах окончания кристаллизации капель расплава в дисперсиях гомо- и сополимера формальдегида в ПИБ. Основной причиной этого является небольшое содержание сомономера в использованном нами образце сополимера формальдегида (до 3%).

На термограммах кристаллизации исследованных нами смесей ПОМ – ПИБ имеется два пика кристаллизации: первый – при 150°, как обычно при кристаллизации блочного ПОМ, второй – при 127°. По-видимому, первый пик соответствует кристаллизации ПОМ на гетерогенных зародышах, второй – на зародышах гомогенного типа.

При исследовании методом ДТА кристаллизации в смесях двух полимеров возможно появление на термограммах кристаллизации более двух пиков. На термограммах кристаллизации смесей ПОМ – полиамид 54 было обнаружено [9] три пика, один из которых, вероятно, соответствует кристаллизации ПОМ на зародышах гомогенного типа.

Таким образом, в смесях полимеров, когда кристаллизующийся полимер является дисперсной фазой, его кристаллизация при охлаждении расплава может в ряде случаев проходить в двух температурных областях, отвечающих следующим процессам: 1) кристаллизация на гетерогенных зародышах (характерно для полимера в блоке); 2) кристаллизация на зародышах гомогенного типа. Вклад в конечный результат кристаллизации в смеси полимеров каждого из перечисленных выше процессов должен зависеть от природы смешируемых компонентов, степени дисперсности кристаллизующегося компонента, способа приготовления смеси и термической предыстории расплава.

Киевский технологический институт  
легкой промышленности

Поступила в редакцию  
18 VI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Limbert, E. Baer, J. Polymer Sci., A1, 3317, 1963.
2. О. В. Романкевич, Диссертация, 1969.
3. R. Cormia, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 37, 1333, 1962.
4. J. Magill, Nature, 191, 1092, 1961.
5. Н. С. Иванов, Т. Н. Сальников, Д. В. Фильберт, Пласт. массы, 1964, № 11, 51.
6. А. П. Василевская, Н. В. Баксея, Е. И. Сергиева, Л. В. Стеклянникова, П. В. Козлов. Высокомолек. соед., 8, 1793, 1966.
7. H. D. Keith, F. J. Padden, J. Appl. Phys., 35, 1270, 1964.
8. В. П. Соломко, Диссертация, 1972.
9. О. В. Романкевич, А. В. Юдин, Высокомолек. соед., B12, 368, 1970.