

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 4

УДК 541.64:532.78

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ СФЕРОЛИТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

Бальтенас Р. А., Бальтенене Я. Ю.

Термооптическим методом исследован процесс кристаллизации окисленного ПЭ. Самое значительное изменение при термоокислении претерпевает процесс нуклеации и температуры плавления. Уменьшение предэкспоненциального множителя G_0 связано с положением окисляемого слоя по отношению к поверхности и не зависит от продолжительности термоокисления. Линейная скорость роста сферолитов G при одинаковом переохлаждении и произведение свободных энергий поверхности кристаллита $\sigma_{\text{св}}$ мало чувствительны к окислению.

Частичное окисление при переработке и эксплуатации кристаллизующихся полимеров может оказать влияние на характер их надмолекулярной структуры (НМС) [1–5]. В частности, сравнительно незначительное термоокисление расплава ПЭ вызывает изменение размера сферолитов [3, 4], температуры фазовых переходов [6], а вслед за этим и ухудшение эксплуатационных физико-механических свойств изделий [7–9].

Характер НМС в основном определяется кинетическими параметрами кристаллизации – соотношением скоростей нуклеации и линейного роста сферолитов. Химическое изменение структуры макромолекул при окислении можетным образом повлиять на оба эти параметра. Цель данной работы – изучение влияния окисления на нуклеацию и скорость роста сферолитов в ПЭ.

В работе использовали промышленный ПЭ высокой плотности с индексом расплава $3,2 \text{ г/10 мин}$, $[\eta]=1,30 \text{ дL/g}$ в декалине при 135° , $M_w=80\,000$, полидисперсность 5,0 и $T_{\text{пл}}=130^\circ$. Прессованные пластики толщиной 3 мм окисляли в термошкафу с принудительной циркуляцией воздуха при $190\pm1^\circ$ до 60 мин. Кристаллизацию изучали в срезах термооптическим методом на микрокиноустановке МКУ-2, снабженной нагревательным столиком. Срезы толщиной 10–15 $\mu\text{м}$ отрезаны перпендикулярно окисленной поверхности. Образцы перед кристаллизацией расплавляли между покровными стеклами при 180° в течение 5 мин. Изотермическую кристаллизацию проводили при заданной температуре в интервале $119\text{--}125^\circ$, а неизотермическую – со скоростью охлаждения $0,6 \text{ град/мин}$.

Предварительно нами было установлено [3], что в окисленном ПЭ образуются крупные кольцевые сферолиты (рис. 1, *a*, *b*). Одной из причин такого укрупнения сферолитной структуры является изменение процесса нуклеации. Рассчитано, что от незначительного окисления концентрация зародышей кристаллизации уменьшается на 2–3 порядка. Окислительная деструкция макромолекул протекает таким образом, что разрушаются гетерогенные зародыши – остатки бывших структур, в результате расплав в структурном отношении становится более однородным и при последующей кристаллизации образуются новые центры кристаллизации. Изменение характера зародышеобразования позволяет переохлаждать расплав, т. е. варировать НМС путем изменения скорости охлаждения. При закалке в холодной воде получены своеобразные радиальные сферолиты, растянутые в направлении движения фронта охлаждения (рис. 1, *c*). Мы полагаем, что подобные НМС, показанные в работах [10, 11], могли образовать-

ся в результате частичного окисления расплава ПЭ, потому что в неокисленном ПЭ такого изменения НМС никакими физическими методами нам получить не удалось.

Термоокисление расплава является поверхностным процессом, определяемым глубиной проникновения кислорода в полимер. Поэтому НМС в окисленном блоке зависит и от их положения по отношению к поверхности окисления. Нами определено, что самые значительные структурные изменения происходят на глубине до 100 мкм. В этом слое уже после 12–15 мин. окисления зародыши кристаллизации почти не образуются, и НМС растут по направлению к поверхности, являясь как бы продолжением более глубоко расположенных кольцевых сферолитов (рис. 1, *г*). Увеличение про-

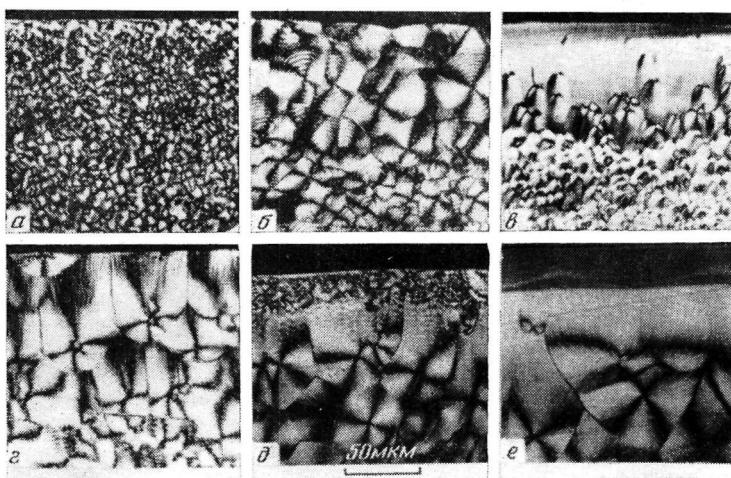


Рис. 1. Структура ПЭ, окисленного при 190° в течение 0 (*а*), 9 (*б*, *г*), 15 (*е*), 25 (*д*) и 60 мин. (*в*); *б*, *г* — медленное охлаждение, *в* — закалка в воде

должительности окисления расплава приводит к образованию на поверхности новых мелких структур и, наконец, аморфного слоя (рис. 1, *д*, *е*).

При изотермической кристаллизации радиус сферолитов большинства полимеров вплоть до столкновения растет линейно во времени [12]. Линейность нарушается только в том случае, когда имеется определенное количество некристаллизующихся примесей, которые накапливаются в периферии сферолита и замедляют его рост [13, 14]. В окисленном ПЭ, в котором сферолиты в основном растут с постоянной скоростью, в конце процесса отмечается замедление роста (рис. 2). Это, по-видимому, связано с накоплением низкомолекулярных продуктов окислительной деструкции. Скорость линейного роста сферолитов окисленного ПЭ зависит от их положения в блоке: ближе к окисляемой поверхности скорость меньше чем в глубине.

Анализ скорости кристаллизации был проведен по начальной скорости линейного роста сферолитов G при помощи уравнения [15–17]

$$G = G_0 \exp \left[\frac{\Delta F^*}{R(T - T_\infty)} - \frac{k_g}{T \Delta T} \right],$$

где G_0 — предэкспоненциальный фактор, ΔF^* — свободная энергия активации процесса переноса сегментов макромолекулы из расплава на поверхность кристаллита, T — температура кристаллизации, $T_\infty = T_c - 30$, k_g — константа нуклеации, $\Delta T = T_{\text{пл}} - T$, $T_{\text{пл}}$ — равновесная абсолютная температура плавления, T_c — температура стеклования.

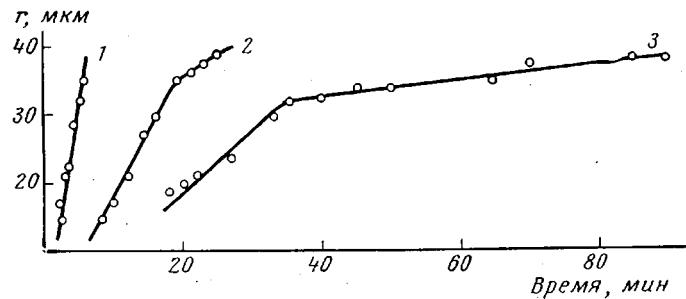


Рис. 2

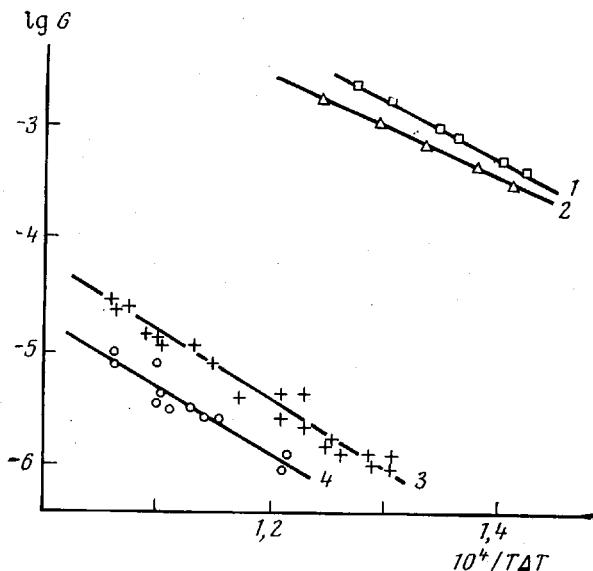


Рис. 3

Рис. 2. Изменение радиуса сферолита со временем при изотермической кристаллизации при 119,8 (1), 121,5 (2) и 123,7° (3)

Рис. 3. Зависимость скорости роста сферолитов G от $10^4/T\Delta T$. Номера кривых соответствуют порядковым номерам в табл. 2

Экспериментальные данные представлены в координатах $\lg G - 1/T\Delta T$ (рис. 3). Член $\Delta F^*/R(T-T_\infty)$ в данном случае не учитывается, так как в исследуемом температурном интервале на наклон прямых он влияет только в пределах ошибок опыта. Из прямых, представленных на рис. 3, можно определить k_g и G_0 по их наклону и пересечению с осью ординат. А так как $k_g = Y b_{0,66} T_{\text{пл}}^{\circ}/H_{\text{пл}} k$ [16], то пользуясь этой зависимостью, определяли произведение свободной энергии поверхности σ_e , где b и σ_e — боковая и торцевая поверхностные энергии кристаллита соответственно. Значение других параметров представлено в табл. 1. Величину Y определяли по предложенной методике [17], из которой следует, что $Y=4$ для первого режима кристаллизации (когда ламеллярный слой на субстрате образуется с одного зародыша), $Y=2$ для второго режима кристаллизации (когда ламеллярный слой на субстрате образуется с нескольких зародышей, т. е. скорость зародышеобразования больше скорости роста). Для процессов кристаллизации, проходящих между режимом I и II, значение $Y=3$. Исследованием узких фракций ПЭ было показано, что кристаллизация низкомолекулярных фракций и фракций средней молекулярной массы при низком переохлаждении проходит по режиму I, а при большом переохлаждении — по режиму II, и кристаллизация высокомолекулярных фракций проходит между режимами I и II [16].

Для определения Y пользовались уравнением [16]

$$Z = iL^2/4g \approx z \cdot \exp[2ab_0/kT] (L/2a)^2 \exp[-k_g/T\Delta T]$$

Таблица 1

Параметры ПЭ, использованные в расчетах

Параметр	Значение	Литература
Теплота плавления $H_{\text{пл}}$	2,8 эрг/см ³	[15]
Ширина молекулы a	4,55·10 ⁻⁸ см	[16]
Толщина зародыша b_0	4,15·10 ⁻⁸ см	[16]
Число – СН ₂ – единиц в складке ламели z	150	[16]
σ_e , определенная по $T_{\text{пл}}$	93 эрг/см ²	[22]
Равновесная температура плавления T	416° К	[19]

Таблица 2

Кинетические параметры кристаллизации ПЭ

Характеристика образца	$k_g \cdot 10^{-8}$	$\lg G$, см/сек	$\sigma \sigma_e$, эрг ² /см ⁴
Фракция ПЭ с $M_w=18\,120$	1,142	3,63	1277 * [16]
Фракция ПЭ с $M_w=23\,680$	0,942	2,60	1051 * [16]
Окисленный слой ПЭ на глубине 100–200 мкм	1,45	1,86	1082
То же до 100 мкм	1,45	1,26	1082

* Вычисления проведены по формуле: $k_g \text{ (II)} = 2 b_0 \sigma \sigma_e T_{\text{пл}}^{\circ} / H_{\text{пл}} k$.

Было установлено, что для режима I кристаллизации безразмерная величина $Z \leq 0,1$, а для $I \geq 1$; i – скорость нуклеации, L – длина субстрата, g – скорость роста ламельярного слоя на субстрате. Из указанного уравнения можно определить значение L , которое для подходящего режима кристаллизации должно быть ~ 5 мкм [17]. Анализ кристаллизации окисленного ПЭ при режиме I показал, что $L \leq 140$ Å, а при режиме II – 640 мкм. Эти результаты показывают, что в первом случае значение L слишком мало, а во втором – слишком большое, поэтому мы полагаем, что подходящее значение L находится между режимами I и II и таким образом $Y=3$, а $k_{g(I, II)} \approx 3 b_0 \sigma \sigma_e T_{\text{пл}}^{\circ} / H_{\text{пл}} k$. Значения $\sigma \sigma_e$, вычисленное по данной формуле (табл. 2), является таким же, как и для среднемолекулярных фракций ПЭ [16], в пределах ММ которых находится и ММ окисленного ПЭ [18]. Такие результаты согласуются с предложением многих авторов о том, что структурные изменения в полимерах мало влияют на свободную поверхностную энергию кристаллита [16, 19, 20].

Предэкспоненциальный фактор G_0 зависит от местонахождения окисленного слоя, т. е. с приближением к поверхности G_0 уменьшается. Эта величина является более чувствительной к структурным изменениям макромолекул [19, 20], а также плотности их упаковки [21]. Причиной понижения G_0 в окисленном ПЭ могут быть низкомолекулярные продукты деструкции, количество которых достигает 5–8%, а также образование карбонильных групп, хотя количество последних при исследуемой степени окисления не превышает 1,5% [18].

Окисление блока ПЭ существенно влияет на $T_{\text{пл}}$, имеющую ярко выраженный поверхностный характер (рис. 4). Зависимость $T_{\text{пл}}$ от продолжительности окисления проявляется только на поверхности образца и поэтому если построить кривую зависимости скорости роста более глубоко расположенных сферолитов $\lg G$ от переохлаждения, то все точки довольно хорошо укладываются на прямой (рис. 5).

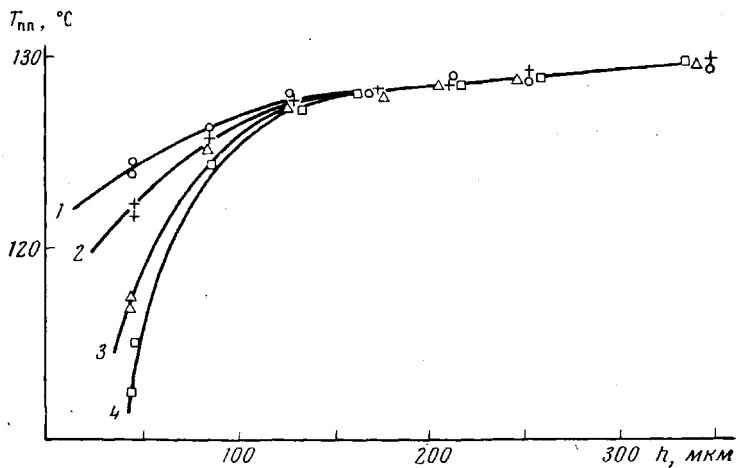


Рис. 4. Зависимость $T_{\text{пл}}$ от глубины окисленного слоя. Продолжительность окисления при 190° 12 (1), 18 (2) 25 (3) и 60 мин. (4)

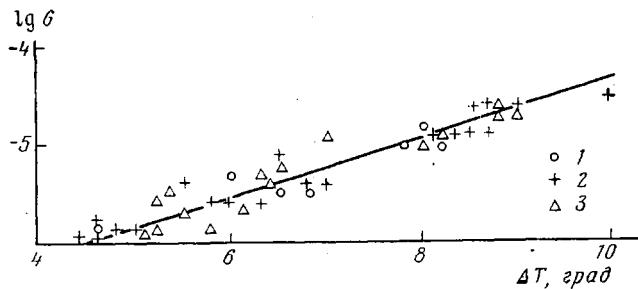


Рис. 5. Зависимость скорости роста сферолитов от реального переохлаждения на глубине до 100 (1), 100–200 (2) и >200 мкм (3)

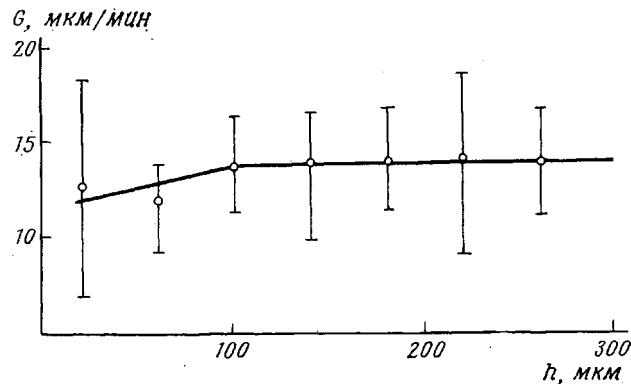


Рис. 6. Скорость роста сферолитов в неизотермических условиях в зависимости от глубины окисленного слоя

В условиях неизотермической кристаллизации скорость роста сферолитов в окисленном ПЭ является постоянной величиной и не зависит ни от продолжительности термического окисления, ни от местонахождения сферолитов. Исключение составляет только сама поверхность до глубины не более 100 мкм, где радиальная скорость роста сферолитов несколько понижена (рис. 6).

Таким образом, в результате термоокисления расплава ПЭ существенные изменения претерпевают процесс нуклеации и температуры фазовых переходов, в то время как скорость роста сферолитов (в условиях одинакового переохлаждения) мало чувствительна к окислению.

Авторы выражают благодарность Ю. К. Годовскому за ценные советы при обсуждении результатов работы.

Вильнюсский государственный
университет им. В. Кацкускаса

Поступила в редакцию
16 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Мулин, А. Д. Яковлев, Высокомолек. соед., *B11*, 261, 1969.
2. J. Kössler, L. Svob, J. Polymer Sci., *54*, 17, 1961.
3. Р. А. Бальтенас, Я. Ю. Бальтенене, Высокомолек. соед., *B12*, 373, 1970.
4. Я. Ю. Бальтенене, Р. А. Бальтенас, Полимерные материалы и их исследование, Каунас, 1971, вып. 12, стр. 14.
5. Р. А. Бальтенас, Я. Ю. Бальтенене, Полимерные материалы и их исследование, Вильнюс, 1973, вып. 13, стр. 107.
6. Я. Ю. Бальтенене, Р. А. Бальтенас, Применение полимерных материалов в народном хозяйстве, Вильнюс, 1975, вып. 1, стр. 141.
7. Р. А. Бальтенас, М. А. Баранаускас, Полимерные материалы и их исследование, Вильнюс, 1973, вып. 13, стр. 103.
8. Р. Бальтенас, А. Вишинене, Полимерные материалы и их применение, Вильнюс, 1966, стр. 25.
9. А. В. Стинскас, М. А. Баранаускас, Р. А. Бальтенас, Применение полимерных материалов в народном хозяйстве, Вильнюс, 1975, вып. 1, стр. 137.
10. W. Stockmair, Kunststoffe, *53*, 364, 1963.
11. D. Hansen, A. N. Taskar, O. N. Casale, J. Polymer Sci., *10*, A-2, 1615, 1972.
12. Л. Мандельберг, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
13. G. Nachtrab, H. G. Zachmann, Ber. Bunsen Ges., *74*, 837, 1970.
14. H. D. Keith, F. J. Padden, J. Appl. Phys., *35*, 1286, 1964.
15. J. D. Hoffman, SPE Trans., *4*, 315, 1964.
16. J. D. Hoffman, L. J. Frolen, G. S. Ross, J. I. Lauritzen, J. Res. Nat. Bur. Standards, *A79*, 671, 1975.
17. J. I. Lauritzen, J. D. Hoffman, J. Appl. Phys., *44*, 4340, 1973.
18. Б. И. Изогенене, Р. А. Бальтенас, Я. Ю. Бальтенене, Полимерные материалы и их исследование, Каунас, 1971, вып. 12, стр. 17.
19. Yu. K. Godovsky, G. L. Slonimsky, J. Polymer Sci., *11*, A-2, 1053, 1973.
20. T. Suzuki, A. J. Kovacs, Polymer J., *1*, 82, 1970.
21. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., *B15*, 682, 1973.
22. T. W. Huseby, H. E. Bair, J. Appl. Phys., *39*, 4969, 1968.

EFFECT OF OXIDATION ON THE RATE OF SPHERULITIC CRYSTALLIZATION OF POLYETHYLENE

Bal'tenas R. A., Bal'tenene Ya. Yu.

Summary

The crystallization kinetics of oxidized polyethylene (PE) have been studied by optical microscopy. Thermal oxidation of PE leads to decrease in the number of crystallization nuclei by 2-3 orders and to lower melting points, particularly at the depth up

to 100 μm . From the $\lg G - \frac{1}{T \cdot \Delta T}$ plot (G is the rate of growth of spherulites), the

product of the free energies of the crystallite surface has been calculated, which has proved to be only slightly sensitive to thermal oxidation. The dependence of $\lg G$ on actual overcooling and the results of nonisothermal crystallization show that neither the length of thermal oxidation nor the position of the layer undergoing oxidation relative to the surface affect G to any significant degree with the same overcooling.