

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**

Том (A) XXI

№ 10

1979

УДК 541.64:532.78

**ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ  
МАРОК ПОЛИЭТИЛЕНА И ИХ СМЕСЕЙ**

*Фихтнер Р.Р., Волков Т.И., Шалацкая С.А.,  
Гризно М.С.*

Методом деполяризации линейно-поляризованного света исследована изотермическая кристаллизация промышленных марок ПЭ, отличающихся технологией их синтеза. Получены температурные зависимости полупериода кристаллизации. Изучена структура смесей ПЭ низкой и ПЭ высокой плотности по их поведению при кристаллизации и плавлении. Показано, что ПЭ низкой плотности и линейный ПЭ в смеси кристаллизуются раздельно, образуя общие сферолиты. Зарождение и увеличение размера сферолитов до их столкновения происходит в процессе кристаллизации ПЭ высокой плотности, формирующего каркас сферолита. Совместная экструзия порошков ПЭ низкой плотности и высокомолекулярного ПЭ высокой плотности не сопровождается гомогенизацией сплава. Существенного повышения текучести расплава высокомолекулярного ПЭ высокой плотности при добавлении небольших количеств ПЭ низкой плотности не наблюдается.

В работе [1] по исследованию кинетики изотермической кристаллизации ПЭ дилатометрическим методом использовали узкие фракции полимера, что отдаляет такие исследования от условий промышленного производства и ставит вопрос о том, какая степень фракционирования должна считаться достаточной для утверждения некоторых общих выводов. Кроме того, условия теплообмена, имеющие место при наблюдении кристаллизации дилатометрическим методом, не позволяют исследовать наиболее важные для практики быстрые процессы.

Оптические методы, в которых используются образцы незначительной массы, позволяют в большей мере, чем дилатометрия, обеспечить изотермичность процесса кристаллизации, если последнюю проводить в жидкостном термостате достаточного объема. В работах [2, 3], посвященных исследованию изотермической кристаллизации ПЭ, оптическими методами изучали лишь полимеры с разветвленными молекулами — полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и Lupolen 1800S соответственно.

В данной работе исследовали быстрые процессы кристаллизации основных видов ПЭ, выпускаемых отечественной промышленностью (таблица), а также кристаллизацию и структуру смесей некоторых из них.

**Характеристики исследованных марок ПЭ**

Полиэтилен	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$		Показатель текучести расплава $\text{г}/10 \text{ мин}$
	при быстрой кристаллизации	при медленной кристаллизации	
ПЭНП	0,916	0,923	5,6
ПЭВП I	0,947	0,968	2,9
ПЭВП II	0,940	0,955	2,9
ПЭВП III	0,930	0,947	0,0

Кинетику изотермической кристаллизации ПЭ изучали методом деполяризации линейно-поляризованного света на установке и по методике [4]. Кристаллизацию и плавление смесей изучали методом ДТА на дивергаторрафе Паулик – Паулик – Эрдеи фирмы «МОМ», методом деполяризации линейно-поляризованного света и с помощью оптического микроскопа с нагревательным столиком. Дифрактограммы малоуглового рассеяния поляризованного света получали по методике [5].

Смешение ПЭНП и ПЭВП производили в расплаве пятью циклами экструзии через капиллярный вискозиметр ИИРТ при  $160^\circ$ , а также осаждением из их раствора в кислоле быстрым охлаждением.

Изотермы кристаллизации исследованных материалов получены в широком интервале температур, при которых стадия первичной кристаллизации завершается за время от нескольких секунд до нескольких десятков минут. Изотермы для ПЭВП II, занимающего в ряду ПЭ промежуточное положение по молекулярной структуре, приведены на рис. 1 в нормированных координатах. Такой же вид имеют изотермы кристаллизации других марок ПЭ. Как видно из рис. 1, стадия первичной кристаллизации заканчивается (особенно в случае высоких температур) при сравнительно малых значениях степени кристалличности. Например, при температуре отверждения, равной  $124^\circ$ , кристаллизация практически заканчивается при степени кристалличности менее 0,5 по отношению к ее значению при  $20^\circ$ .

Двухстадийность, наблюдаемая при изотермической кристаллизации ПЭ, является, по-видимому, отражением двухстадийности развития кристаллической фазы: вначале происходит рост сферолитов до их столкновения друг с другом, а затем – дальнейшая кристаллизация материала внутри сферолитов.

Обработка экспериментальных данных в соответствии с уравнением Аврами – Колмогорова показала, что показатель Аврами плавно изменяется с изменением температуры кристаллизатора. Например, в случае ПЭВП II он изменяется от 5,6 до 1,0 в интервале температур  $117–124^\circ$ . Это, как и приведенные выше данные, подтверждает, что кристаллизация ПЭ в исследованном интервале температур не может рассматриваться по аналогии с кристаллизацией низкомолекулярных веществ как сумма процессов образования зародышей и их роста.

Температурные зависимости скорости кристаллизации ПЭ различных марок представлены на рис. 2. Подобные зависимости для большинства полимеров имеют экстремальный характер, причем максимальная скорость кристаллизации достигается между температурами плавления и стеклования при  $T = (0,82–0,83) T_{\text{пл}}^\circ$  [6]. Для исследованных марок ПЭ максимальную скорость кристаллизации в изотермическом режиме определить не удалось. Точнее, такого понятия для данного случая не существует, так как при больших переохлаждениях скорость кристаллизации становится сравнимой со скоростью охлаждения образца до температуры кристаллизатора.

Согласно теории Ленденмайера [7], медленная кристаллизация происходит посредством осаждения складывающихся на себя молекул на растущей грани кристаллита. При этом «чужеродные» молекулы и молекулы

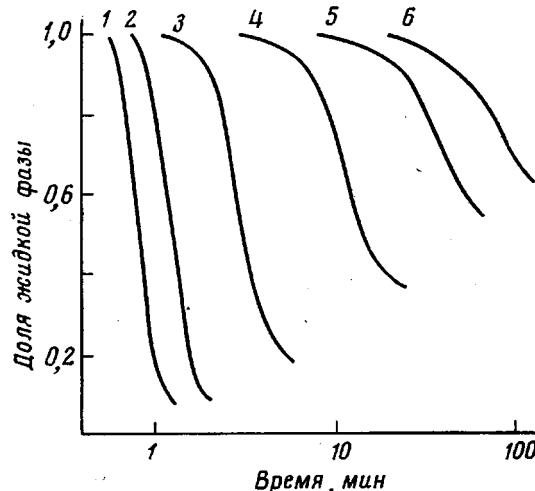


Рис. 1. Изотермы кристаллизации ПЭВП II в нормированных координатах при температурах  $117$  (1);  $118,5$  (2);  $120$  (3);  $122$  (4);  $123$  (5) и  $124^\circ$  (6)

плохо кристаллизующегося материала не включаются в кристаллическую решетку. Тогда, исходя из положения кривых на рис. 2, можно предположить, что при медленном охлаждении смеси исследованных образцов ПЭ в первую очередь закристаллизуется ПЭ с линейными молекулами, а именно ПЭВП I, а в последнюю — ПЭ с самыми разветвленными молекулами — ПЭНП. Другими словами, медленная кристаллизация смеси будет

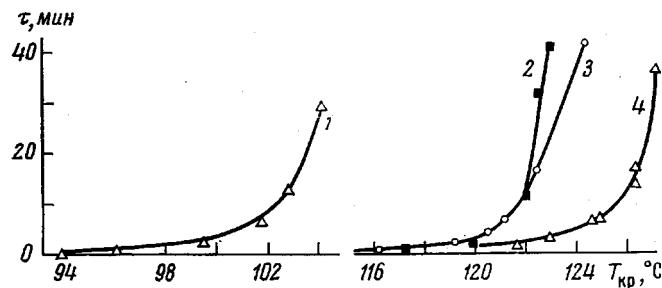


Рис. 2. Температурная зависимость полупериода кристаллизации  $\tau$  ПЭНП (1), ПЭВП II (2), ПЭВП III (3) и ПЭВП I (4)

сопровождаться (по отношению к кристаллитам) фракционированием прежде всего по степени разветвленности. Фракционирование по молекулярным массам будет иметь меньшее значение в особенности при больших значениях переохлаждения (рис. 2).

Результаты исследования кристаллизации ПЭ и важное практическое значение композиционных материалов побудило исследовать смеси промышленных марок ПЭ. Литературные данные о структуре смесей ПЭ весьма противоречивы. Робертсон и Пауль [8], анализируя работы других авторов, пришли к признанию возможности раздельной кристаллизации ПЭ низкой и высокой плотности, а результаты собственных исследований механических свойств смесей полиолефинов интерпретируют в терминах совместимости и взаимодействия аморфных фаз. Экспериментальные данные, свидетельствующие об однородности аморфных и микронеоднородности кристаллических областей в смесях ПЭНП с воском, получили авторы работы [9]. Вывод о микрогетерогенности кристаллических областей и о возможной раздельной кристаллизации компонентов смеси исходит из наблюдения индивидуальных точек плавления на кривых ДТА. Авторы работы [10] наблюдали лишь один пик плавления из смеси радиационно-полимеризованного ПЭ и ПЭВП и предположили, что ПЭ в виде, подобном расплаву, располагается между кристаллитами ПЭВП. Однако такое предположение ставит вопрос о причине потери высокой (65% по данным рентгеновской дифракции) исходной кристалличности радиационно-поляризованного ПЭ, так как по нашим данным плотность, являющаяся мерой кристалличности, оказалась аддитивной функцией состава смеси ПЭНП и ПЭВП.

Таким образом, в настоящее время структура смесей обсуждается в рамках двухфазной модели. Отсутствуют указания о степени гомогенности смесей ПЭ и нет возможности судить, на каком уровне иерархии элементов [4] надмолекулярной организации происходит совмещение компонентов, или оно происходит на границах зерен. Между тем сведения о гомогенности смеси особенно важны, если сообщается об измерениях эксплуатационных свойств композиционных материалов.

Результаты исследования смесей, предпринятого в данной работе, выявили следующие особенности. Экструзия через капилляр на приборе для измерения индекса расплава термоплавов (ИИРТ) смесей порошков ПЭНП и ПЭВП III не привела к улучшению гомогенизации материала. В поле зрения поляризационного микроскопа видны вкрапления более яр-

ких сферолитсодержащих зерен неправильной формы на более темном фоне материала, также содержащего сферолиты. Наблюдения образцов при нагревании (охлаждении) показали, что непрерывной фазой является ПЭНП, а дисперсной — ПЭВП III. Несмешиваемость данных марок ПЭ в

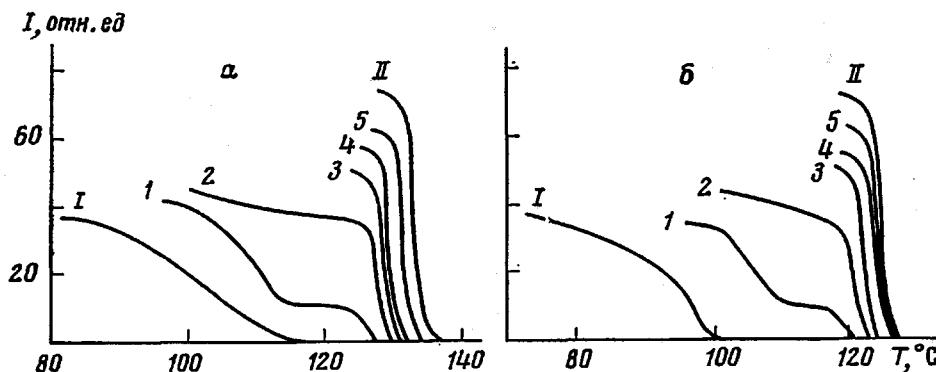


Рис. 3. Изменение интенсивности деполяризованного света в процессе нагревания (а) и охлаждения (б) образцов смесей ПЭНП (I) и ПЭВП I (II)

Здесь и на рис. 4 составы смесей: 1 — 19 : 1; 2 — 5 : 1; 3 — 2 : 1; 4 — 1 : 1; 5 — 1 : 2

расплаве обусловлена, по-видимому, большой разницей их вязкостей. Существенного улучшения текучести расплава ПЭВП III при добавлении небольших количеств ПЭНП не наблюдалось.

Микроскопические исследования смесей ПЭНП и ПЭВП I показали, что все исследованные композиции выглядят однородными материалами, содержащими сферолиты. Размеры сферолитов, как и в случае чистых компонентов, зависят от скорости охлаждения расплава.

При нагревании (охлаждении) смесей с соотношением компонентов 19 : 1 и 5 : 1 наблюдается скачкообразное изменение интенсивности  $H_v$ -дифрактограмм и яркости сферолитов в температурном интервале плавления ПЭНП. Не наблюдалось изменения размера дифрактограмм после длительного (1 час) пребывания материала при температуре, близкой к  $T_{\text{пп}}$  ПЭВП I.

Анализ изменений  $H_v$ -дифрактограмм в процессе остывания расплава смеси того же состава показал, что появление дифрактограммы и уменьшение ее размера заканчивается задолго до достижения образцом  $T_{\text{пп}}$  ПЭНП. Существенное увеличение интенсивности дифрактограммы заканчивается вблизи  $T_{\text{пп}}$  ПЭНП.

Результаты исследования процессов кристаллизации и плавления смесей ПЭНП и ПЭВП I методами деполяризации линейно-поляризованного света (рис. 3) и ДТА (рис. 4) указывают на существование фазовых переходов, расположенных вблизи температур плавления чистых компонентов. Эти переходы легче всего разрешаются методом деполяризации линейно-поляризованного света для смеси ПЭНП и ПЭВП с соотношением компонентов 19 : 1 и методом ДТА — для смеси 5 : 1. Данные по смесям (19 : 1, 5 : 1, 1 : 1), полученным осаждением из раствора, не отличаются от данных по смесям, полученным из расплава. Это означает, что наблюдаемые эффекты не связаны с недостаточным качеством смешения.

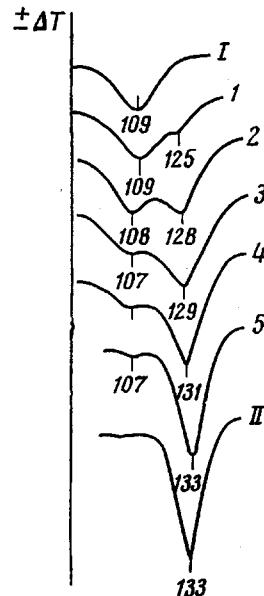


Рис. 4. Термограммы плавления смесей ПЭНП (I) и ПЭВП (II)

Совокупность полученных экспериментальных данных по смесям ПЭНП и ПЭВП I приводит к следующим заключениям. Компоненты кристаллизуются и плавятся раздельно. Кристаллизация идет с образованием общих для обоих компонентов сферолитов. Зарождение и рост сферолитов до их столкновения связаны исключительно с кристаллизацией ПЭВП I. При кристаллизации ПЭНП происходит увеличение массы кристаллического компонента в сферолитах.

Сравнивая поведение смеси ПЭНП и ПЭВП I со свойствами других систем, можно отметить некоторые аналогии. Первая – это подобие данной смеси раствору ПЭВП I в ПЭНП; последний ведет себя при этом как растворитель, понижая температуры плавления и кристаллизации ПЭВП I. Действительно, ПЭНП существенно отличается от ПЭВП I и по способности к кристаллизации (рис. 2), и по молекулярному строению. Его можно рассматривать как сополимер этилена с 4 мол. %  $\alpha$ -гексена [8], в то время как ПЭВП I являются гомополимерами этилена. Подобие смеси ПЭВП I и ПЭНП раствору первого во втором приводит к предположению, что сферолит смеси построен из редких лучей ПЭВП I, промежутки между которыми заполнены кристаллическим ПЭНП. Именно в виде сферолитов с редко расположеннымными лучами кристаллизуется ПЭ из раствора в парафине [11].

Другая аналогия состоит в подобии смеси полиэтиленов чистому ПЭ. Смесь кристаллизуется в виде сферолитов, размер которых при переплавке зависит от скорости охлаждения расплава. При небольшом содержании ПЭНП в смеси методы, чувствительные к кристалличности, не отличают смесь от чистого ПЭВП I по поведению их при кристаллизации и плавлении. Отсюда можно прийти к предположению о том, что двухстадийная кристаллизация смеси отражает особенности первичной и вторичной стадий изотермической кристаллизации индивидуального ПЭ.

Таким образом, кристаллизация нефракционированных промышленных марок ПЭ, изученная методом деполяризации линейно-поляризованного света, проявляет те же особенности, что и кристаллизация фракционированных образцов, изученная дилатометрическим методом. С другой стороны, сравнительное изучение промышленных образцов ПЭ, полученных по различным технологическим схемам и отличающихся как продукты полимеризации различных мономеров, выявляет индивидуальные особенности, связанные с молекулярной структурой полимера. Изучение смесей полиэтиленов, являющихся моделями промышленных продуктов, позволяет лучше понять особенности кристаллизации (и плавления) полимеров.

Ленинградский технологический  
инstitut им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
22 IX 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. Манделькерн*, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 336.
2. *Н. Н. Сирота, Г. С. Горностова, В. Э. Павловская, А. Г. Сирота*, Докл. АН БССР, 19, 406, 1975.
3. *T. Pakula, M. Kryszevski*, Europ. Polymer J., 12, 47, 1976.
4. *P. P. Фихнер*, Кандидатская диссертация, Ленинград, ЛТИ им. Ленсовета, 1974.
5. *Т. И. Волков, В. Г. Баранов*, В кн. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968, стр. 376.
6. *Ю. К. Годовский*, Высокомолек. соед., A11, 2129, 1969.
7. *P. H. Lindenmeyer*, J. Polymer Sci., C 20, 145, 1967.
8. *R. E. Robertson, D. R. Paul*, J. Appl. Polymer Sci., 17, 2579, 1973.
9. *А. Г. Сирота, М. Д. Пукшанский, Е. Л. Виноградов, А. Я. Гольдман, П. А. Иченко, В. Г. Никольский, Н. А. Миронов, Т. И. Трофимова*, Высокомолек. соед., B17, 695, 1975.
10. *K. Yamaguchi, T. Yagi, S. Machi, M. Takehisa*, J. Appl. Polymer Sci., 19, 1959, 1975.
11. *H. D. Keith, E. J. Padden, R. G. Vadimsky*, J. Polymer Sci., 4, A-2, 267, 1966.

**THE STUDY OF THE CRYSTALLIZATION OF COMMERCIAL  
POLYETHYLENE GRADES AND THEIR MIXTURES**

**Fikhtner R. R., Volkov T. I., Shalatskaya S. A., Trizno M. S.**

**Summary**

Using the method of depolarization of linearly-polarized light (DPL), the crystallization of low density PE (LDPE), high density PE (HDPE), average density PE (ADPE) and high-molecular PE (HMPE) is studied under isothermal condition. Temperature relationships of the half-period of crystallization are obtained. The structure of the mixtures of LDPE with ADPE and LDPE with HMPE is studied by their behavior under crystallization and melting by the methods of DPL, DTA, optical microscopy and low-angle scattering of polarized light. It is shown that HDPE and ADPE are separately crystallized in a mixture forming common spherulites. The nucleation and growth of spherulite occur in the process of crystallization of ADPE forming a skeleton. The double-stage process of crystallization of the mixture with low content of LDPE and ADPE can not be distinguished from that of pure component under an isothermal condition. The mixing of LDPE and HMPE powders is not accompanied by the homogenization of mixture due to a significant difference in the values of their viscosities.

---