

в течение 5, 10, 15 или 25 час. Выход и свойства полученных олигомеров представлены в табл. 2.

Пиролиз соединения I. В четырехгорную колбу, снабженную мешалкой со шприцевым затвором, обратным холодильником, термометром и предварительно продутою аргоном, поместили 331,52 г (1 моль) соединения I. Продолжительность реакции 10 или 15 час при 175, 225, 275, 300, 325°. После окончания реакции смесь фракционировали при пониженном давлении. Выход соединений I—IX представлен в табл. 3.

Поступила в редакцию
9 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Fink, Helv. chim. acta, 51, 1011, 1968.
2. Англ. пат. 1203622, 1970; Chem. Abstrs., 72, 32015, 1970.
3. Пат. США 3539609, 1970.

УДК 541.64:532.78

СОВМЕСТНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПЕНТАПЛАСТА ИЗ РАСТВОРОВ

**Яковлев А. Д., Шангин Ю. А., Автуженкова Г. К.,
Худякова О. В.**

Кристаллизация полимеров при охлаждении их растворов представляет один из способов получения тонкодисперсных порошков. Многочисленные прикладные и теоретические исследования в этой области касаются исключительно поведения индивидуальных полимеров [1, 2], причем большая часть работ посвящена кристаллизации из разбавленных растворов или расплавов [3, 4]. Совместная кристаллизация двух или нескольких полимеров при наличии общего растворителя в литературе не освещена. Между тем в этом случае можно ожидать различные аномалии как в кинетике процесса кристаллизации, так и в структуре и строении образующихся частиц.

Цель данной работы — изучение совместной кристаллизации ПЭ и пентапласта из растворов в хлорбензоле.

Использовали промышленные нестабилизированные полимеры: полиэтилен низкой плотности марки Э-15802-20, с $M=27\ 000$, $[\eta]$ в декалине при 135° 0,7—1,0 дл/г, индекс расплава 1,7 г/10 мин и пентапласт марки А с $M=250\ 000$, приведенной вязкостью 1,2, индексом расплава 4,9 г/10 мин. Общая концентрация полимеров в растворе была постоянной — 5 вес.%. Соотношения полимеров в смесях изменяли в широких пределах 0—100%. Растворение и кристаллизацию контролировали по изменению оптической плотности растворов в процессе нагревания и охлаждения на приборе, описанном в работе [5]. Скорость нагревания и охлаждения была постоянной — 2 град/мин.

При охлаждении растворов индивидуальных полимеров (рис. 1, кривые 1, 5) наблюдается сначала медленное, а затем быстрое их помутнение в областях температур 70—45° для ПЭ и 85—60° для пентапласта, свидетельствующее о кристаллизации и лавинообразном выпадении полимеров из растворов. При допущении, что изменение мутности растворов пропорционально количеству закристаллизовавшегося полимера максимальные (валовые) скорости кристаллизации ПЭ и пентапласта отмечаются при температурах 61 ± 1 и $71 \pm 1^\circ$ соответственно.

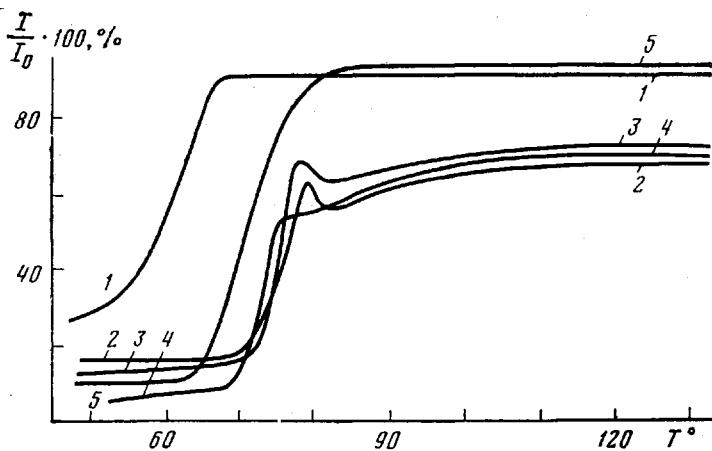


Рис. 1. Изменение светопропускания 5%-ных растворов смеси ПЭ и пентапласта при охлаждении. Содержание ПЭ в смеси: 1 — 100, 2 — 75, 3 — 50, 4 — 25, 5 — 0 вес. %

В случае смесей кристаллизация обоих полимеров происходит в одной области температур, при этом температура максимальной скорости кристаллизации лежит выше $T_{\text{кр}}$ индивидуальных полимеров.

Содержание ПЭ в смеси, вес. %	0	5	25	50	75	100
$T_{\text{кр}}$	71	71	72	74	77	61

Таким образом, кристаллизация ПЭ, равно как и пентапласта в смесях начинается и заканчивается при более высоких температурах по сравнению с кристаллизацией индивидуальных полимеров. Такое явление можно объяснить следующим образом. В случае смесевых композиций средой, в которой происходит кристаллизация пентапласта, является не хлорбензол, а хлорбензольный раствор ПЭ, активность которого (судя по температуре растворения) по отношению к пентапласту тем ниже, чем больше содержание в нем ПЭ. Образующиеся частицы пентапласта в свою очередь вызывают инициирование кристаллизации ПЭ. Пентапласт при этом выполняет роль зародышебобразователя, что согласуется с литературными данными [6].

Характерно, что смеси полимеров кристаллизуются в узких температурных интервалах (3—5°) в отличие от индивидуальных полимеров, у которых этот интервал достигает 12—20°. При кристаллизации смесей полимеров (в отличие от индивидуальных полимеров) наблюдается снижение светопропускания в области температур, предшествующих началу расления системы (рис. 1, кривые 2, 3). Это, по-видимому, является следствием изменения конформации макромолекул полимеров в растворе по аналогии с явлениями, отмеченными в работах Тагер с сотр. [7], Дебая и др. [8]. Кристаллизация приводит к выделению обоих полимеров из раствора в виде дисперсии частиц, образование и строение которых можно представить следующим образом: кристаллизующийся при более высокой температуре пентапласт выполняет роль гетерогенного зародышебобразователя, на поверхности которого кристаллизуется ПЭ.

Предложенная схема протекания процесса образования сложных частиц согласуется с общепринятыми представлениями о кристаллизации полимеров. Для доказательства такого строения частиц были проведены эксперименты по адсорбции и их разделению флотацией. В последнем случае смеси порошков ПЭ и пентапласта (в разных соотношениях), по-

лученные совместной кристаллизацией, разделяли в циклогексаноне (соотношение порошок : растворитель – 1 : 100), который хорошо смачивает оба полимера. Сепарации частиц при этом не происходило. Смесь такого же состава, полученная механическим смешением, в этих условиях разделяется: пентапласт тонет, а ПЭ вслыхивает. Следовательно в первом случае в отличие от второго оба полимера представляют одну, механически неразделимую частицу.

Опыты по адсорбции порошками паров этилацетата (рис. 2) указывают на наличие ПЭ в поверхностном слое. Изучение адсорбции порошками полимеров паров этилацетата проводили статическим методом при температуре $20 \pm 0,5^\circ$. Опыты показали, что кривые адсорбции смесей полимеров, полученных совместной кристаллизацией, близки к кривой адсорбции порошков полиэтилена, а для композиций, полученных механическим смешением, изменяются пропорционально их составу. Эти данные подтверждают, что наружный слой частиц, полученных совместной кристаллизацией ПЭ и пентапласта, состоит из ПЭ.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при совместной кристаллизации ПЭ и пентапласта из раствора полимер, имеющий более высокую T_{cr} (пентапласт), выступает в качестве зародышеобразователя, при этом кристаллизация смесей происходит при более высоких температурах, чем индивидуальных полимеров. Образующиеся при совместной кристаллизации частицы имеют сложное строение и представляют собой своеобразные микрокапсулы с оболочкой из ПЭ.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

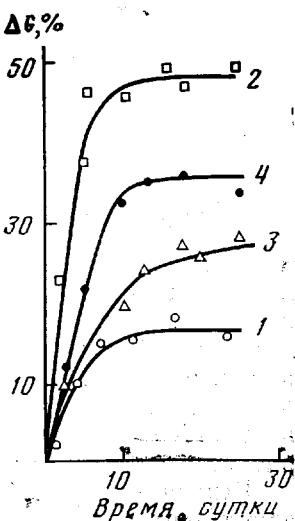


Рис. 2. Сорбция паров этилацетата (при 20°) порошками ПЭ (1), пентапласта (2), смесями ПЭ и пентапласта (1:1) (3, 4), полученными совместной кристаллизацией из раствора (3) и механическим смешением (4)

Поступила в редакцию
9 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Пржигоцки, Э. Турска, Высокомолек. соед., 7, 1111, 1963.
2. Чутхара Тоёхару, Сакимото Сэйтиро, Явока Йохэй, Яп. пат. 38427; РЖХим, 1971, С385П.
3. Е. В. Жданович, Кандидатская диссертация, Киевский технологич. ин-т легкой промышленности, 1969.
4. Л. С. Крохина, В. Н. Кулезнев, В сб. Термодинамика органических соединений, вып. 5, Горьковский гос. ун-т, 1976, стр. 68.
5. А. В. Шешуков, А. Д. Яковлев, В. С. Шибалович, Заводск. лаб., 1975, № 12, 1483.
6. Ю. С. Липатов, Е. В. Лебедев, Л. И. Безрук, В сб. Физико-химические свойства и структура полимеров, «Наукова думка», 1977, стр. 3.
7. А. А. Гагер, В. М. Андреева, Е. М. Евсина, Высокомолек. соед., 6, 1901, 1964.
8. P. Debye, B. Chu, D. Woermann, J. Polymer Sci., A1, 249, 1963.