

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 5

УДК 541.64:532.78:547.39

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО ВЛИЯНИЯ ДЛИНЫ ПРИВИТЫХ ЦЕПЕЙ НА ПРОЦЕСС ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НЕСОВМЕСТИМЫХ БИКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И АКРИЛОНИТРИЛА

Буният-заде А. А., Кахраманов Н. Т., Щаринский Е. А.

Рассмотрено влияние «длины» и среднестатистической частоты распределения привитых цепей на характер и кинетику кристаллизации сополимеров на основе ПЭ высокой плотности и акрилонитрила. Определены «свободный» и «занятый» удельные объемы привитых сополимеров. Показана возможность применения уравнения Абраамса для изучения кинетики кристаллизации ПЭ высокой плотности и его привитых сополимеров.

Несмотря на большое число работ, посвященных проблеме синтеза привитых сополимеров, вопросы, связанные с изучением взаимосвязи между структурными особенностями и свойствами этих продуктов, в литературе освещены крайне недостаточно. Существующие противоречивые сведения о структуре и свойствах привитых сополимеров, синтезированных различными способами, не позволяют систематизировать исследования в этой области в единую цельную теорию [1–3]. Это прежде всего обусловлено отсутствием методов, позволяющих количественно оценить размеры и частоту распределения привитых цепей, и тем самым изучить их селективное влияние на свойства бикомпонентных полимерных систем.

В работах [4–7] нами было показано, что, изменяя условия реакции привитой сополимеризации акрилонитрила (АН) с ПЭ высокой плотности, можно синтезировать сополимеры с определенной длиной и частотой распределения привитых цепей, которые предопределяют свойства конечных продуктов.

Настоящая работа является продолжением наших исследований в этой области и базируется в основном на применении метода дилатометрии для изучения влияния вышеуказанных структурных особенностей привитых сополимеров на характер и кинетику изотермической кристаллизации.

В качестве объекта исследования использовали ПЭ высокой плотности, синтезированный на окиснохромовых катализаторах при 140° и давлении 35–40 атм в организации ВНИИОлефина (г. Баку). Образцы представляли собой мелкодисперсный порошок с $M_v=78\ 000$ и кристалличностью 75%.

Прививку АН на порошкообразный ПЭ проводили в среде бензола при температуре 75° по методике, описанной в работе [6]. Содержание привитого компонента в ПЭ высокой плотности и качественную оценку длины (M_n') и среднестатистической частоты распределения привитых цепей осуществляли по разработанной нами ИК-спектральной методике [8, 9].

Кристалличность и размеры кристаллитов исследовали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре УРС-50-ИМ; излучение Си-антикатода отфильтровывали Ni-фольгой. Образцы для анализа получали прессованием порошкообразного полимера при 180–200° и удельном давлении 70 кГ/см².

Для расчета размера кристаллитов использовали известную формулу Шеррера [10].

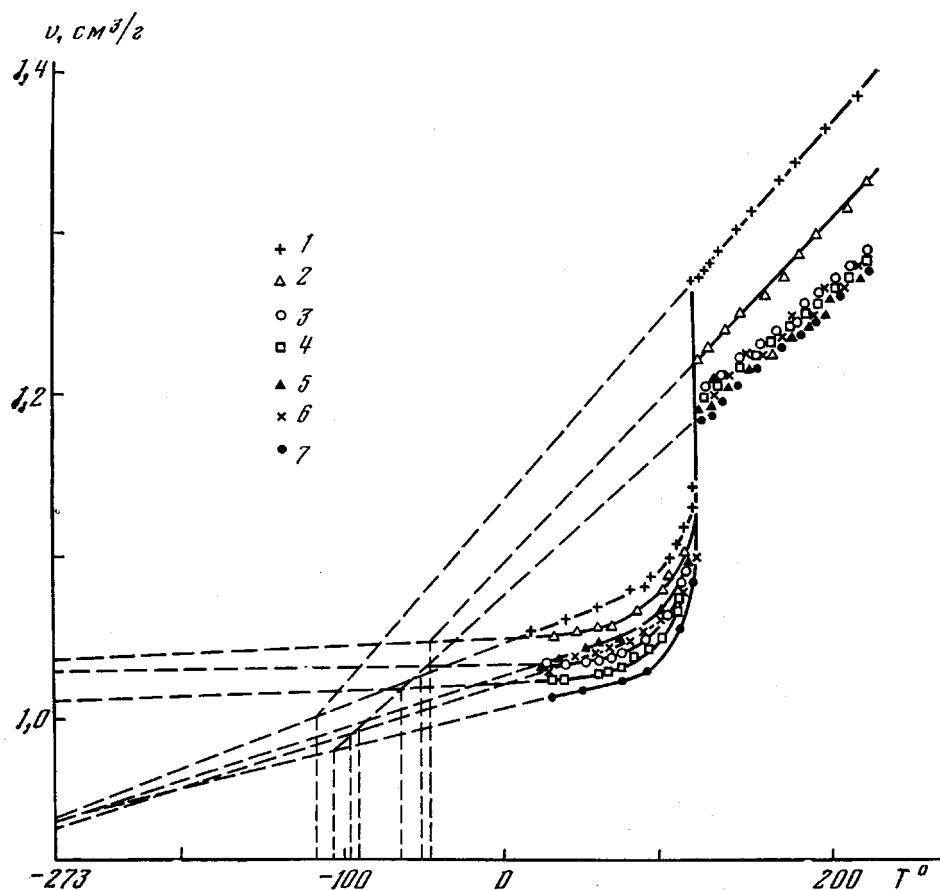


Рис. 1. Зависимость удельного объема от температуры для сополимеров с различным содержанием привитого компонента. Количество привитого АН, вес.% (в скобках – M_n привитых цепей): 1 – 0, 2 – 5 (900), 3 – 12 (1000), 4 – 15 (1200), 5 – 11 (2100), 6 – 15 (2500), 7 – 23 (2500)

Дилатометрическое исследование образцов привитых сополимеров проводили на приборе ИИРТ-1 по методике [11].

Плотность определяли волюметрическим методом.

Дилатометрирование привитых сополимеров в условиях ступенчатого охлаждения позволяет не только установить влияние композиционных и структурных изменений на динамику фазовых переходов, но и выявить различия между возможными формами кристаллизации.

На рис. 1 представлены дилатометрические кривые сополимеров, различающихся содержанием АН, длиной и частотой распределения привитых цепей. Видно, что кристаллизация или фазовый переход первого рода происходит в узком температурном интервале (120–122°). Идентифицируя кривые в области, расположенной выше температуры кристаллизации T_k , можно заметить, что у сополимеров, содержащих 10–23% привитого АН, верхние ветви совпадают. Это указывает на единый механизм уплотнения расплава или роста кристаллов при ступенчатом охлаждении привитых сополимеров.

Влияние M_n наиболее четко проявляется в температурной области, расположенной ниже T_k (нижняя ветвь). Как видно из рис. 1, сополимеры при 20° имеют более высокую плотность по сравнению с исходным ПЭ. При этом установлен интересный факт: по мере ступенчатого охлаждения образцов с одним и тем же содержанием АН сополимеры с короткими и длинными привитыми цепями имеют различный характер хода дилатомет-

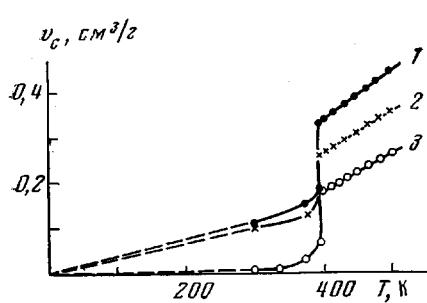


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость свободного удельного объема от абсолютной температуры для ПЭ высокой плотности (1) и его привитых сополимеров с 15% АН при M_n привитых цепей 2500 (2) и 1200 (3)

Рис. 3. Зависимость плотности привитых сополимеров ПЭ высокой плотности с АН от количества АН при условии постоянства длины привитых цепей: 1 — $M_n = 2000-2500$; 2 — $M_n = 800-1200$

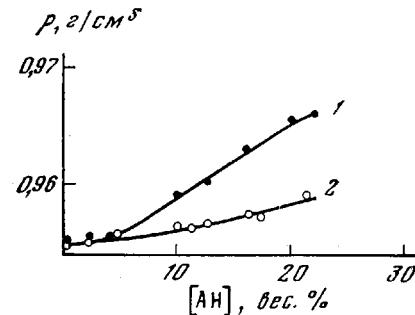


Рис. 3

рических кривых. Сравнивая кривые ПЭ высокой плотности и сополимеров с длинными привитыми цепями ($M_n = 2000-2500$), можно установить, что они изменяются примерно одинаково. У сополимеров с короткими привитыми цепями ($M_n = 800-1200$) кристаллизация или изменение удельного объема v_i при $80-90^\circ$ практически завершаются. Это, по-видимому, связано со значительной заторможенностью релаксационных процессов в случае коротких, но чаще расположенных привитых звеньев.

В работах Александрова [12], Журкова [13] и др. было показано, что стеклование соответствует такому состоянию, при котором структура полимера «замораживается». Учитывая физическую сущность явления стеклования полимеров, температуру стеклования T_c определяли в соответствии с методикой [14] экстраполяцией зависимости $v_i = f(T)$ из температурной области, в которой полимер находится в вязкотекучем состоянии, на эту же зависимость в область твердого состояния.

Согласно данным, полученным из рис. 1, T_c исходного ПЭ высокой плотности составляет -118° , T_c сополимера с $M_n = 2000-2500$ — $-90-106^\circ$, а с $M_n = 800-1200$ — $-46-64^\circ$. Повышение T_c сополимеров обусловлено увеличением межмолекулярного взаимодействия в присутствии полярных CN-групп и соответственно понижением гибкости макроцепей.

На рис. 1 показана попытка экстраполяции зависимости $v_i = f(T)$ к абсолютному нулю. Основываясь на имеющихся представлениях о свободном объеме, можно предположить, что с приближением к абсолютному нулю свободный удельный объем v_c становится равным нулю. Такая обработка дилатометрических кривых дает возможность определить значение удельного объема полимера при абсолютном нуле, т. е. «занятый» объем v_3 [14]. Зная удельный объем при любой температуре v_i , можно рассчитать величину v_c , используя разность $v_c = v_i - v_3$.

Как видно из рис. 2, с понижением температуры свободный объем в образцах уменьшается по определенной закономерности. Резкий скачок в изменении v_c наблюдается в области кристаллизации, особенно у исходного ПЭ высокой плотности (кривая 1). Рассматриваемые сополимеры (кривые 2 и 3) имеют одинаковое содержание связанного АН (по 15%) и отличаются только длиной и частотой распределения привитых цепей. В принятом интервале температур наибольшее изменение v_c претерпевает исходный ПЭ ($0,46 \text{ см}^3/\text{г}$), а наименьшее — сополимер с короткими привитыми блоками ($0,25 \text{ см}^3/\text{г}$). Сополимеры с $M_n = 2500$ (кривая 2) характеризуются изменением v_c в пределах $0,35 \text{ см}^3/\text{г}$. Уменьшение v_c , особенно у сополимеров с $M_n = 800-1200$, является свидетельством того, что приви-

тые цепи встраиваются в основном в свободный объем, значительная объемная доля которого содержится в аморфных участках.

И действительно, в работах [4, 6] нами было показано, что в условиях гетерогенной привитой сополимеризации прививка протекает преимущественно в аморфных областях (как наиболее доступных для диффузии молекул АН участках), не разрушая при этом кристаллическую структуру ПЭ высокой плотности.

В соответствии с исследованиями Куриленко [15, 16] привитые сополимеры в большинстве случаев термодинамически несовместимы и поэтому привитые цепи, избирательно взаимодействуя между собой, образуют собственные ориентированные области, имитирующие функции кристаллитов.

Как видно из рис. 3, с увеличением содержания привитого АН в сополимере плотность образцов с длинными (кривая 1) и короткими (кривая 2) привиты-

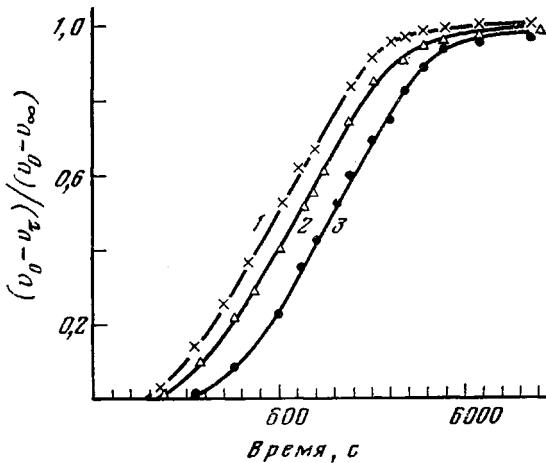


Рис. 4

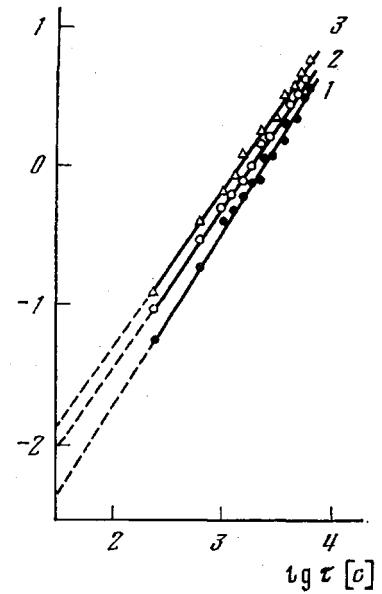


Рис. 5

Рис. 4. Относительное изменение удельного объема привитых сополимеров ПЭ высокой плотности с АН (15%) в процессе изотермической кристаллизации: 1 – ПЭ высокой плотности, 2, 3 – сополимер с 15% АН при $M_n=2500$ (2) и 1200 (3)

Рис. 5. Влияние длины привитых цепей ПАН на кристаллизацию привитых сополимеров ПЭ высокой плотности с АН при 120° : 1, 2 – сополимер с 15% АН при $M_n=1200$ (1) и 2500 (2), 3 – ПЭ высокой плотности

ми цепями возрастает по определенной закономерности. Характерно, что при одной и той же концентрации привитого АН сополимеры с длинными привитыми цепями характеризуются более высокой плотностью и кристалличностью по сравнению с короткоцепными. Так, если линейный размер кристаллита исходного ПЭ высокой плотности и сополимеров с короткими привитыми цепями $305\text{--}315\text{ \AA}$, а кристалличность $70\text{--}75\%$, то для сополимеров с $M_n=2000\text{--}2500$ размер кристаллита составляет $380\text{--}420\text{ \AA}$ при кристалличности $75\text{--}85\%$. Казалось бы, длинные привитые цепи должны способствовать нарушению упорядоченности в кристаллических областях ПЭ высокой плотности и, следовательно, понижению плотности и кристалличности. Однако сам факт увеличения кристалличности свидетельствует об обратном. Это, по-видимому, следует объяснить тем, что достаточно длинные привитые цепи с большей вероятностью могут ассоциировать между собой с образованием дополнительных ориентированных участков, т. е. являются более ответственными в совершенствовании кристаллической структуры ПЭ высокой плотности [17]. Таким образом, у привитых сополимеров, как и в случае «гребнеобразных» полимерных систем [18],

[19], реализуется двухмерный порядок, обусловленный внутримолекулярным взаимодействием боковых ответвлений и межмолекулярным взаимодействием основных цепей.

Экспериментальные данные по изучению кинетики кристаллизации привитых сополимеров интерпретировали с помощью уравнения Абраами [20]

$$\varphi = e^{-K\tau^n}, \quad (1)$$

где φ — часть полимера, еще не претерпевшая превращение в кристаллическую фазу; K — обобщенная константа скорости кристаллизации, n — постоянная, находящаяся в пределах от 1 до 4; ее значение зависит от природы процесса зародышеобразования и роста кристаллов [21].

Если v_0 — начальный удельный объем полимера при температуре кристаллизации, v_τ — удельный объем к моменту времени τ , v_∞ — конечный удельный объем полимера при данной температуре кристаллизации, то отношение $(v_0 - v_\tau) / (v_0 - v_\infty)$ есть часть полимера, претерпевшая превращение в кристаллическое состояние к моменту времени τ . В этом случае значение φ в уравнении (1) равно

$$\varphi = 1 - (v_0 - v_\tau) / (v_0 - v_\infty) \quad (2)$$

На рис. 4 приведены изотермы кристаллизации исходного ПЭ высокой плотности и его привитых сополимеров при 393 К с различной длиной боковых цепей. При анализе кривых на этом рисунке можно установить, что во всех случаях скорость образования центров кристаллизации остается постоянной в течение всего времени кристаллизации. Это указывает на отсутствие «спорадического» образования центров кристаллизации. При одинаковом содержании связанного АН (по 15%) сополимеры с короткими ($M_n = 1200$) и часто расположеннымными привитыми цепями к моменту времени τ , имеют меньшую кристалличность по сравнению с длинными ($M_n = 2500$), но реже расположеннымами привитыми блоками. Последнее означает, что короткие привитые цепи способствуют уменьшению гибкости макроцепей ПЭ высокой плотности, следствием чего является увеличение времени релаксации и соответственно индукционного периода кристаллизации.

Обработка данных по кинетике кристаллизации в двойных логарифмических координатах (рис. 5) показывает применимость теории Абраами к изучению процесса кристаллизации ПЭ высокой плотности и его сополимеров. Значение константы зародышеобразования для исходного ПЭ равно $1,29 \cdot 10^{-2}$ (при обозначении времени в секундах), для сополимера с длинными привитыми цепями — $9,12 \cdot 10^{-3}$, а с короткими — $3,64 \cdot 10^{-3}$. Значение n для ПЭ высокой плотности и его привитых сополимеров практически совпадает и колеблется в пределах 1,79—1,92. Такому значению n соответствует пластинчатый тип роста кристаллов при непрерывном образовании центров кристаллизации, что хорошо согласуется с данными электронно-микроскопического анализа, приведенными ранее в работе [22]. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что привитые цепи не нарушают процесса формирования кристаллических структур ПЭ высокой плотности, а только способствуют совершенствованию его менее упорядоченных областей.

Таким образом, проблемы, связанные с изучением свойств привитых сополимеров, не всегда могут быть сформулированы в рамках существующих представлений, характеризующих гомополимеры и статистические сополимеры, так как наличие привитого компонента обуславливает их многообразие. Оно определяется условиями кристаллизации, размерами и порядком чередования привитых цепей, а также стереохимическими взаимосвязями, существующими между ними.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, «Наука», 1969, стр. 184.
2. Н. А. Платэ, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 636, 1964.
3. Г. Баттерд, Д. У. Трегер, Свойства привитых и блок-сополимеров, «Химия», 1970, стр. 113.
4. А. А. Буният-заде, Н. Т. Кахраманов, Е. А. Осипов. Докл. АН АзербССР, 1974, № 6, 50.
5. Н. Т. Кахраманов, Кандидатская диссертация, Баку, ИНХП им. Мамедалиева, 1975.
6. А. А. Буният-заде, Н. Т. Кахраманов, Азерб. химич. ж., 1975, № 6, 107.
7. А. А. Буният-заде, Н. Т. Кахраманов, В. П. Чирков, Пласт. массы, 1977, № 1, 53.
8. А. А. Буният-заде, Н. Т. Кахраманов, Т. З. Эфендиева, Азерб. химич. ж., 1974, № 4, 82.
9. А. А. Буният-заде, Н. Т. Кахраманов, Азерб. химич. ж., 1975, № 2, 79.
10. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехтеориздат, 1952, стр. 127.
11. Н. В. Конюх, М. П. Забугина, Г. В. Виноградов, Заводск. лаб., 1965, № 1, 123.
12. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, Ж. технич. физики, 9, 1249, 1939.
13. С. Н. Журков, Докл. АН СССР, 47, 493, 1945.
14. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1966, стр. 147.
15. А. И. Куриленко, Механика полимеров, 1973, 968.
16. А. И. Куриленко, Л. Б. Сметанина, Л. Б. Александрова, Высокомолек. соед., 7, 1935, 1965.
17. А. А. Буният-заде, Н. Т. Кахраманов, Т. И. Гусейнов, Докл. АН АзербССР, 1975, № 2, 47.
18. А. А. Берлин, В. А. Кабанов, З. А. Роговин, В сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 127.
19. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., A13, 410, 1971.
20. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977, стр. 238.
21. Д. М. Мак-Келви, Переработка полимеров, «Химия», 1965, стр. 160.
22. А. А. Буният-заде, М. А. Далин, Н. И. Мусаев, Е. А. Осипов, А. Б. Азимова, Докл. АН АзербССР, 1973, № 2, 22.

Всесоюзный научно-исследовательский
технологический институт по получению
и переработке низкомолекулярных олефинов

Поступила в редакцию
31.I.1980

STUDY OF THE SELECTIVE INFLUENCE OF THE LENGTH OF GRAFTED CHAINS ON THE ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF GRAFT COPOLYMERS OF UNCOMPATIBLE HIGH-DENSITY POLYETHYLENE AND POLYACRYLONITRILE

Buniyat-zade A. A., Kakhramanov N. T., Shcharinskii Ye. A.

Summary

The influence of the length and of average statistical frequency of grafted chains distribution on the character and kinetics of the crystallization of copolymers synthesized from HDPE and acrylonitrile has been studied. The «free» and «occupied» specific volumes of graft copolymers are determined. The possibility to apply the Avraami equation to the study of the crystallization of HDPE and its graft copolymers is shown.