

УДК 541.64 : 539.2

## КИНЕТИКА СОРБЦИИ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ ХИМИЧЕСКИ СПИТЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН — РАСТВОРИТЕЛЬ

*Стоянов О. В., Полянский А. А., Дебердеев Р. Я.,  
Чалых А. Е.*

Сорбционным методом изучена кинетика сорбции растворителя химически спищим ПЭ низкой плотности. Установлен аномальный характер сорбции, проявляющийся в появлении максимума на кинетической кривой при высоких значениях отношения  $r/r_0$ . Показано, что аномалия связана с протеканием фазовых превращений в процессе сорбции растворителя. При этом степень фазовых превращений зависит от плотности химической пространственной сетки. Спад кинетической кривой после максимума описывается уравнением Аврами. Показано, что основными характеристиками, определяющими сорбционные и диффузионные свойства спищего ПЭ являются степень кристалличности и плотность упаковки аморфных областей.

При получении структурированного ПЭ с применением различных способов введения спишающего агента (пероксида) особое значение приобретает знание функциональной зависимости густоты формирующейся пространственной сетки, изменения надмолекулярной структуры и возможности протекания фазовых превращений от глубины структурирования. Можно ожидать, что процессы формирования спищих полимерных систем могут фиксировать различные промежуточные состояния, связанные с кинетикой фазовых превращений, а также изменять структуру и свойства получаемых материалов.

Известные в литературе данные [1–3], как правило, относятся к изучению спищего ПЭ, образцы которого получали введением спишающего агента в расплавленный полимер с последующим прессованием или формированием в изделия.

Однако, с точки зрения технологии, интересны и порошкообразные композиции, в которых дисперсная фаза спишающего агента равномерно распределается между частицами ПЭ. При нормальных условиях такие композиции способны длительное время находиться в исходном состоянии, сохраняя способность к полимеризации. Это дает возможность применять данные материалы для получения защитных покрытий, используя для их формирования только температурное воздействие. Работы, посвященные исследованию подобных материалов, немногочисленны [4], а между тем им должны быть присущи некоторые особенности, связанные с кинетикой перераспределения пероксида в процессе формирования покрытий и условиями структурирования. Цель нашей работы — изучение особенностей кинетики сорбции растворителя химически спищим ПЭ, обусловленных структурными превращениями полимера.

Исследовали нестабилизированный порошкообразный ПЭ низкой плотности с размером частиц 50–200 мкм, вискозиметрической молекулярной массой  $25 \cdot 10^3$  и разветвленностью 2,14 метильных групп на 100 атомов углерода, в который диффузионным способом [5] из раствора в толуоле вводили перекись дикумила (ПДК) в количествах 1–8 вес. %. Образцы в виде тонких пленок формировали гравитационным методом на фторпластавой подложке с последующей прокаткой и выдержкой в термопшкафу при 453 К в течение 60 мин и дальнейшим охлаждением при комнатной температуре. Величину гель-фракции определяли экстракцией образцов кипящим ксилолом в колбе Сокслета в течение 72 ч. Плотность пленок измеряли в

градиентной колонке (этанол – вода) при 293 К. Структурно-морфологические особенности и стабильность изучаемых материалов оценивали методом сорбции. Сорбцию паров растворителя проводили на сорбционной вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами типа Мак-Бена. Чувствительность спиралей составила 0,45 мг/мм. В работе использовали интервальную [6] методику сорбционных измерений. Сорбцию паров растворителя изучали во всем интервале относительных давлений  $p/p_s$  при 313 К. Растворителем служил о-ксилол марки ч.д.а.

Степень кристалличности полимера  $\Phi_k$  определяли рентгенографически по дифракционным кривым [7], записанным на дифрактометре ДРОН-1 с медным излучателем.

Рассмотрим кинетические кривые сорбции паров растворителя, полученные интервальной методикой для исследуемого ряда полимерных матриц (рис. 1). При данных условиях опыта при низких значениях относительного давления паров растворителя и для образца, структурированного 8% ПДК, наблюдаются фиксовская сорбция, в ходе которой в образцах устанавливается равновесное содержание растворителя. Для остальных образцов при высоких значениях отношения  $p/p_s = 1$ , а также исходного ПЭ при  $p/p_s = 0,75$  наблюдается аномальная кинетика сорбции, выражющаяся в появлении максимума на кинетических кривых.

Особенность кривых — быстрое установление максимального количества растворителя в полимере  $M_{\max}$ , затем быстрый спад кривой и достаточно длинный «хвост» установления сорбционного равновесия в системе. Подобные аномалии для кристаллических полимеров были обнаружены ранее [8, 9]. Однако следует отметить, что исследуемые полимеры отличаются от ранее описанных тем, что аморфные области в данных материалах представляют собой пространственно-сплошную матрицу с различной густотой трехмерной сетки.

Анализ рис. 1 показывает, что величина максимума уменьшается с ростом содержания ПДК и смещается в область больших времен, вырождаясь для образцов с 8%-ным содержанием ПДК (рис. 1, г). При этом скорость удаления растворителя из системы уменьшается с увеличением концентрации ПДК в полимере.

Известно, что аномальная кинетика сорбции в системе полимер — растворитель, как правило, связана с релаксационными явлениями, скорость изменения которых под действием сорбированного растворителя облегчает структурные превращения. Мы придерживаемся точки зрения авторов работ [8, 9]: аномальная сорбция в кристаллическом полимере свидетельствует о более высокой степени кристалличности конечной структуры образца по сравнению с исходной.

Таким образом, при концентрациях ксилола выше некоторого критического значения под влиянием растворителя в надмолекулярной структуре ПЭ происходят изменения. Эти изменения являются причиной аномальной сорбции. Действительно, поскольку кристаллические области недоступны для растворителя [10], увеличение степени кристалличности должно сопровождаться выделением сорбата из системы. На первом этапе аномальной сорбции (до  $M_{\max}$ ) скорость сорбции больше скорости кристаллизации. На ниспадающей части кривой наблюдается обратный поток растворителя, вызванный кристаллизацией. Появление максимума на кинетических кривых обусловлено неравновесностью структуры образцов, что связано с выбранными условиями их охлаждения. Чем выше максимум, тем больше отклонение от исходного состояния. Данный эффект тождественен высокотемпературному отжигу.

Ход зависимости отношения  $M_{\max}/M_{\infty}$  от содержания ПДК (рис. 2) свидетельствует о степени отклонения структуры сорбента от равновесной: наибольшего для исходного ПЭ, наименьшего при 8%-ном содержании ПДК. Все это обусловлено тем, что ПДК постепенно подавляет кристаллизацию ПЭ. Изменение степени кристалличности образцов после сорбции представлено в таблице. Полученные данные свидетельствуют о повышении стабильности структуры полимера с ростом густоты пространственной сетки.

Эффект докристаллизации под действием растворителя можно объяснить наличием в исследуемых образцах ПЭ метастабильных областей (спо-

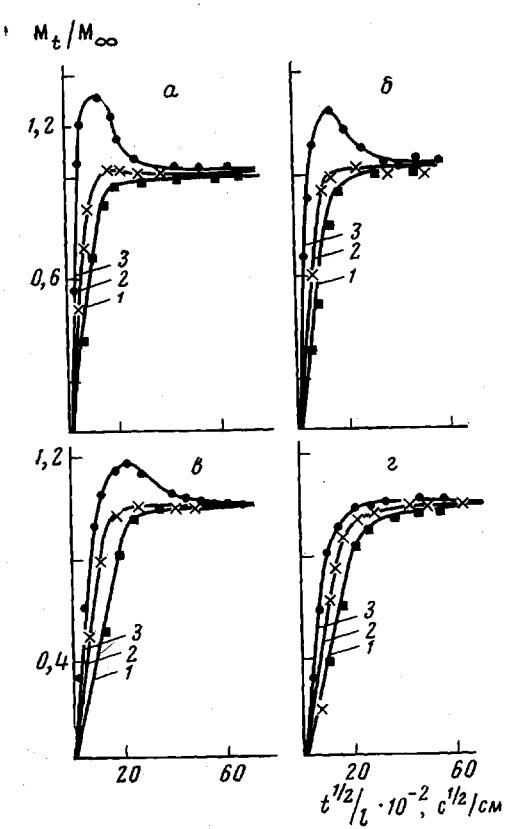


Рис. 1.

Рис. 1. Кинетические кривые сорбции *o*-ксилола исходным ПЭ (а) и ПЭ, структурированным 1 (б), 4 (в) и 8 (г) вес.%. ПДК при  $p/p_e=0,38$  (1), 0,75 (2), 1,0 (3) ( $l$  — толщина образца)

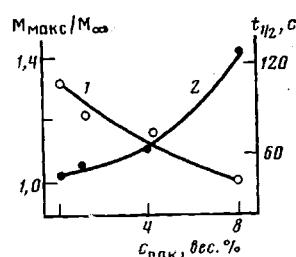


Рис. 2

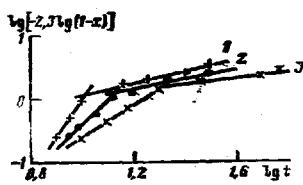


Рис. 3

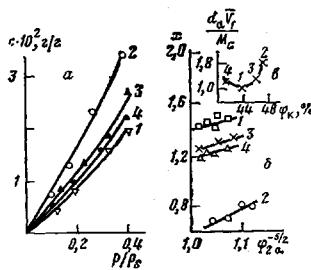


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость отношения  $M_{\max}/M_{\infty}$  (1) и  $t_{1/2}$  (2) от содержания ПДК

Рис. 3. Ниспадающие участки аномальных кривых сорбции ( $p/p_e=1,0$ ) для исходного ПЭ (1) и ПЭ, структурированного 1 (2) и 4 вес.% (3) ПДК в координатах уравнения Аврами

Рис. 4. Изотермы сорбции ПЭ (а), изотермы сорбции в координатах уравнения Роджерса (б) и зависимость  $d_a V_t / M_c$  от степени кристалличности (в). Исходный ПЭ (1) и сплавы 1 (2), 4 (3) и 8 вес.% (4) ПДК

собных при определенных условиях к «доупорядочиванию» [11]), существование которых обусловлено, по-видимому, неравновесными условиями кристаллизации полимера.

Можно видеть (рис. 1) по наклону начальных и конечных участков кинетических кривых сорбции, что структурирование ПЭ приводит к значительному снижению скорости сорбции и удалению растворителя из системы. Следовательно, сшивание подавляет подвижность кинетических

#### Характеристика исследуемых полимеров и значения параметра $n$

Содержание ПДК в ПЭ, %	Содержание гель-фракций, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Степень кристалличности, %		$n_1$	$n_2$
			исходная	после сорбции		
0	—	0,925	43	58	5,0	0,92
1	30	0,935	47	60	3,6	0,83
4	58	0,930	46	55	2,6	0,60
8	72	0,925	41	41	—	—

элементов и усложняет реализацию равновесных конформаций макромолекул. Это подтверждается представленной на рис. 2 зависимостью половины времени насыщения образцов  $\alpha$ -ксилолом от содержания ПДК. Так как степень кристалличности у исходного порошка полимера постоянна, увеличение  $t_{1/2}$  свидетельствует о снижении сегментальной подвижности в аморфных областях, обусловленной их сшиванием.

Удаление растворителя из системы под влиянием структурообразования осуществляется обратной диффузией. Поэтому скорость его удаления может определяться либо скоростью кристаллизации, либо скоростью диффузии. Так как экспериментальные точки ниспадающей части аномальной кривой в координатах  $M - t^{1/2}$  не укладываются на прямую, можно считать, что скорость вытеснения растворителя определяется кинетикой структурного перехода. Если принять, что содержание растворителя в образце пропорционально доле аморфного вещества в системе, то величина  $M_t$  и ее изменение во времени будут характеризовать кинетику кристаллизации полимера. Действительно, ниспадающая часть кривой аномальной сорбции удовлетворительно описывается уравнением Аврами [12, 13] (рис. 3)

$$1-x=1-\frac{M_{\max}-M_t}{M_{\max}-M_{\infty}}=\exp(-kt^n),$$

где  $1-x=1-(M_{\max}-M_t)/(M_{\max}-M_{\infty})$  — доля аморфного полимера, сохраняющегося в образце спустя время  $t$ ;  $k$  и  $n$  — постоянные. Постоянная  $n$  определяется характером зародышеобразования и роста кристаллитов. Рассчитанные значения  $n$  по прямолинейным участкам представлены в таблице. Наличие двух прямолинейных участков (рис. 3), по-видимому, связано с изменением характера диффузии и величин «сегментов» цепей, перемещающихся к поверхности раздела кристаллит — жидкая фаза, который является в данном случае основным процессом, определяющим скорость кристаллизации. Вероятно, для структурированных образцов процесс стимулированной кристаллизации протекает так, что в кристаллите «втягиваются» участки цепи со все возрастающим количеством химических узлов. Естественно ожидать, что скорость и степень такой докристаллизации будет ниже, чем для исходного ПЭ.

Анализ изотерм сорбции показывает (рис. 4), что наибольшую сорбционную емкость имеет образец, сшитый 1% ПДК. В то же время этот образец имеет максимальную степень кристалличности и наибольшую интегральную плотность (таблица). Можно предположить, что подобное изменение сорбционной емкости связано с изменением плотности аморфной фазы в результате структурных превращений в процессе докристаллизации.

Воспользуемся уравнением Роджерса [14] для доказательства наших предположений

$$\ln p/p_s = \ln \varphi_{1a} + \varphi_{2a} + \chi \varphi_{2a}^2 + \varphi_{2a}^{1/2} V_1 d_a / M_c,$$

где  $\varphi_{1a}$  и  $\varphi_{2a}$  — объемные доли сорбированного вещества и аморфных участков полимера;  $V_1$  — мольный объем растворителя;  $\chi$  — параметр Флори — Хаггинса;  $M_c$  — молекулярная масса отрезка цепи аморфного полимера, заключенного между узлами пространственной сетки, образованной кристаллитами;  $d_a$  — плотность аморфной фазы полимера. Для обработки опытных данных его удобно записать в виде

$$x = \chi + \left( \frac{d_a V_1}{M_c} \right) \varphi_{2a}^{-1/2},$$

где  $x = \ln \left( \frac{p/p_s}{\varphi_{1a}} - \varphi_{2a} \right) \varphi_{2a}^2$ .

Очевидно, что график зависимости  $x$  от  $\varphi_{2a}^{-1/2}$  должен представлять собой прямую линию, угол наклона которой определяется величиной  $\frac{d_a V_1}{M_c}$  (рис. 4). Можно видеть, что величина  $d_a V_1 / M_c$ , как функция  $\varphi_k$  проходит

через минимум для исходного образца и принимает максимальное значение при содержании ПДК, равном 1%. Отсюда следует, что исходный образец имеет наибольшее значение молекулярной массы  $M_c$  между кристаллитами. Введение 1% ПДК приводит к увеличению плотности аморфной фазы и росту степени кристалличности. Дальнейшее увеличение концентрации ПДК снижает как степень кристалличности, так и плотность аморфной фазы.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что основными характеристиками, определяющими сорбционные и диффузионные свойства ПЭ, сшитого ПДК, являются степень кристалличности и плотность упаковки аморфной фазы. При этом густота пространственной сетки (химической) при введении ПДК выше 1% начинает дезориентировать аморфную и кристаллическую фазы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сирога А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1974, с. 157.
2. Евдокимов Е. И., Глебко А. С., Завитаева Л. Д., Макарова Г. П., Румянцев В. Д. Пласт. массы, 1974, № 8, с. 42.
3. Савостенко Е. С., Паушкин Я. М., Лосев Ю. П., Шингель И. А. Докл. АН БССР, 1974, т. 18, № 3, с. 241.
4. Яковлев А. Д., Колесниченко В. В., Евстигнеев В. Г. Лакокрасоч. материалы и их применение, 1973, № 2, с. 32.
5. Wunsch K., Kohlman G. Plaste und Kaut., 1966, В. 13, № 5, S. 258.
6. Васенин Р. М., Чернова И. В. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 10, с. 1763.
7. Hendus H., Schnell G. Kunststoffe, 1961, В. 51, № 2, S. 37.
8. Щипачева Н. А., Орлова С. П., Чалых А. К., Васенин Р. М. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 9, с. 2065.
9. Чалых А. Е., Сидоренко В. И., Валецкий Н. М., Чалых Т. И., Калачев А. И. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2763.
10. Кривошей В. И., Иващенко В. К., Чалых А. Е. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 858.
11. Вундерлих В. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, т. 2, с. 225.
12. Grank J., Park G. S. Diffusion in Polymer. N. Y. L.: Acad. Press, 1969, p. 10.
13. Мандельберн Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966, с. 224.
14. Роджерс К. В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических веществ. М.: Мир, 1968, с. 292.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
16.II.1984

#### KINETICS OF SORPTION AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN CHEMICALLY CROSSLINKED POLYETHYLENE — SOLVENT SYSTEM

*Stoyanov O. V., Polyanskii A. A., Deberdeev R. Ya., Chalykh A. Ye.*

#### S u m m a r y

Kinetics of solvent sorption by chemically crosslinked LDPE has been studied by sorptional method. The anomal character of sorption was observed manifested by appearance of a maximum on the kinetic curve at high values of  $p/p_s$  ratio. This anomaly is shown to be related with phase transformations during solvent sorption. The degree of phase transformations depends on density of chemical three-dimensional network. Dip of the kinetic curve after the maximum is described by Avraami equation. The main characteristics affecting the sorptional and diffusional properties of crosslinked PE are the crystallinity and density of packing of amorphous regions.