

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ИЗ РАСТВОРА В ПРИСУТСТВИИ ИСКУССТВЕННЫХ ЗАРОДЫШЕЙ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ

Шангин Ю. А., Яковлев А. Д.

Изучение кристаллизации полимеров в присутствии искусственных зародышей структурообразования (ИЗС) позволяет получить информацию о структуре надмолекулярных образований и взаимодействии макромолекул кристаллизующегося полимера с поверхностью ИЗС. Имеющиеся в литературе данные по этому вопросу относятся к расплавам. Сведения о кристаллизации из растворов крайне ограничены и в основном касаются ИЗС, поверхность которых не модифицирована.

Цель данной работы — изучение влияния природы, концентрации и характера поверхности ИЗС на кинетику кристаллизации ПЭ из растворов и его структуру.

Использовали промышленный ПЭНП общего назначения марки Э-15802-020 (ГОСТ 5.1308-72), имеющий следующие характеристики: плотность 0,919 г/см³, показатель текучести расплава 2 г/10 мин, температуру плавления, определенную методом ДТА, 106°. В качестве ИЗС применяли диоксид титана марки РО-2 и оксид хрома с удельной поверхностью 8,6 и 6,3 м²/г соответственно, а также образцы осажденного сульфата бария (бланфикса) с удельной поверхностью 0,56 и 2,1 м²/г. Перед применением их прокаливали при 400° в течение 2 ч и просеивали через сито № 0160. Все исследования проводили с растворами, содержащими 15 вес.% ПЭ; растворителем служил *m*-ксилол.

Изучение температур растворения T_p и кристаллизации T_{kp} ПЭ и термографические исследования порошковых композиций и пленок проводили на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) при скоростях нагревания и охлаждения 2 град/мин. Образцы, содержащие растворитель, помещали в запаянные кварцевые ампулы, а порошки и пленки — в платиновые тигли. В качестве эталонов теплоты плавления использовали фенантрен и бензойную кислоту для калориметрии. Размер частиц порошков определяли методами седиментационной турбидиметрии [1] и оптическим на поляризационном микроскопе МИН-8. Удельную поверхность порошков определяли методом тепловой десорбции инертных газов и рассчитывали по методу БЭТ. Рентгенографические исследования проводили на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-05 с $\text{Cu} K\alpha$ -излучением и никелевым фильтром толщиной 0,021 мм. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 и обрабатывали по методике, описанной в работе [2].

Рис. 1. Зависимость T_{kp} ПЭ из раствора в *m*-ксилоле от содержания φ диоксида титана (1), оксида хрома (2) и сульфата бария с $S_{ud}=2,1 \text{ м}^2/\text{г}$ (3)

на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-05 с $\text{Cu} K\alpha$ -излучением и никелевым фильтром толщиной 0,021 мм. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 и обрабатывали по методике, описанной в работе [2].

При охлаждении растворов ПЭ до 55–70° происходит фазовое разделение и полимер выделяется в виде дисперсии с размером частиц 0,5–2,0 мкм [3]. Введение в кристаллизующийся полимер ИЗС несколько изменяет характер кристаллизации. Опыты показали, что при малых концентрациях ИЗС (0,5–3 вес.%) T_{kp} повышается (рис. 1). При дальнейшем увеличении концентрации ИЗС наблюдается снижение T_{kp} ПЭ. По-видимому, избыточное количество посторонней твердой фазы приводит к снижению сегментальной подвижности макромолекул полимера у поверхности ИЗС, вследствие чего подавляется процесс кристаллизации и возрастает доля аморфной фазы ПЭ.

Как видно из приведенных данных, процесс кристаллизации из растворов в присутствии ИЗС протекает аналогично кристаллизации из расплавов, наличие растворителя не вносит принципиальных отличий в этот процесс. Наиболее активным из использованных ИЗС оказался диоксид титана.

Температуру плавления $T_{пл}$, теплоту плавления ΔH и степень кристалличности χ ПЭ определяли на образцах сухих порошков. Для этого ПЭ, выделенный из дисперсии, сушили при 20° под вакуумом до постоянного веса.

Как показали термографические исследования, введение 0,5–0,1 вес.% ИЗС приводит к повышению $T_{пл}$ ПЭ по сравнению с ненаполненным на

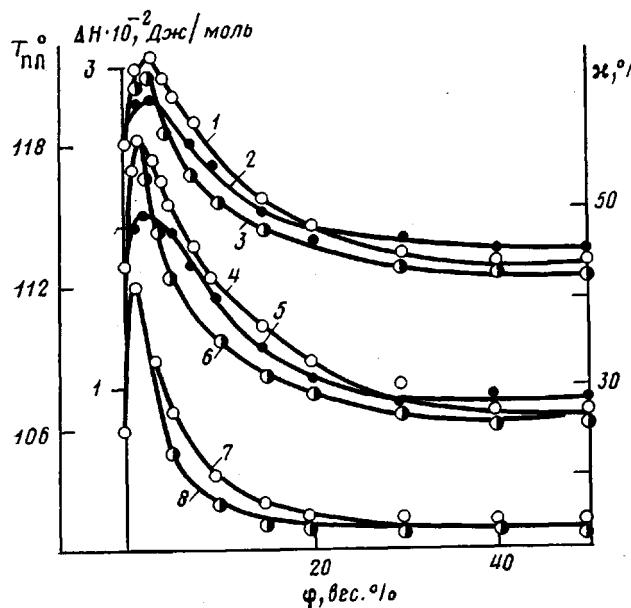


Рис. 2. Зависимости теплоты плавления ΔH (1–3), степени кристалличности χ (4–6) и температуры плавления $T_{пл}$ (7, 8) ПЭ от содержания ИЗС: диоксида титана (1, 3, 4, 6–8), оксида хрома (2, 5). Кривые 1, 2, 4, 5, 7 относятся к необработанным ИЗС; 3, 6, 8 – к диоксиду титана, модифицированному стеариновой кислотой ($\alpha=1$)

3–6°, при дальнейшем увеличении содержания ИЗС наблюдается снижение $T_{пл}$ (рис. 2). При содержании ИЗС, соответствующем максимальной $T_{кр}$ полимера в растворе, наблюдается наиболее высокая степень упорядочения структуры ПЭ. Об этом свидетельствуют максимальные значения χ и ΔH образцов, содержащих 1–3 вес.% ИЗС (рис. 2). Причина упорядочения структуры заключается в том, что процесс кристаллизации в этом случае протекает при более высокой температуре и соответственно более низкой вязкости растворов, вследствие чего сегментальная подвижность макромолекул полимера возрастает.

На структурные изменения ПЭ, закристаллизованного из растворов, указывает изменение интенсивности полосы 730 см^{-1} в ИК-спектрах, характеризующей кристаллическую фазу ПЭ. При введении небольших количеств ИЗС наблюдается усиление этой полосы и ее расщепление на две компоненты (720 и 731 см^{-1}).

Изучено влияние на структуру ПЭ величины удельной поверхности частиц ИЗС. Опыты показали, что $T_{пл}$ ПЭ, закристаллизованного из раствора в присутствии 10 вес.% сульфата бария с удельной поверх-

ностью $S_{yd}=0,56 \text{ м}^2/\text{г}$ ($d_{cp}=2,7 \text{ мкм}$), на 3° ниже, чем в случае такого же количества сульфата бария с $S_{yd}=2,1 \text{ м}^2/\text{г}$ ($d_{cp}=0,71 \text{ мкм}$), степень кристалличности ниже на 4%, а удельная теплота плавления на 7%.

Судя по литературным данным [4], усилению зародышеобразования способствует хорошее смачивание поверхности ИЗС раствором полимера. Для улучшения смачивания ИЗС их поверхность обрабатывали стеариновой кислотой. Последняя, как известно [5], не обладает зародышеобразующей способностью по отношению к ПЭ.

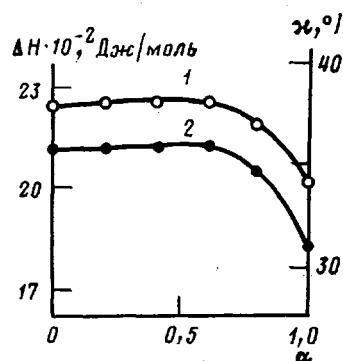


Рис. 3. Зависимости теплоты плавления ΔH (1) и степени кристалличности x (2) ПЭ от степени адсорбционной насыщенности поверхности α диоксида титана стеариновой кислотой. Содержание TiO_2 в ПЭ 15 вес. %

Сравнительные данные по теплоте плавления и степени кристалличности ПЭ, за-кристаллизованного в присутствии немоди-фицированного и модифицированного дио-ксида титана (степень адсорбционной насы-щенности — единица), приведены на рис. 2. Видно, что при введении модифицированного диоксида титана в количестве 5—25 вес.% степень кристалличности и теплота плавле-ния ПЭ снижаются в большей степени, чем при использовании немодифицированного ИЗС. По-видимому, адсорбционное модифи-цирование приводит к изменениям структу-ры микрослоев полимера на поверхности ИЗС. Характерно, что изменение ΔH и x полимера происходит только при исполь-зование ИЗС со степенью адсорбционной на-сыщенности, близкой к единице (рис. 3).

ИЗС, изменяя характер кристаллизации ПЭ из раствора, влияют и на строение частиц

образующихся порошков. Частицы имеют сложное строение и состоят из центрального «ядра», в качестве которого выступает ИЗС, и оболочки из ПЭ, который частично или полностью покрывает их поверхность. Они неразделимы при флотации в отличие от механических смесей по-рошков ПЭ и ИЗС. Такое строение частиц подтверждается также зна-чениями электрохимических потенциалов порошков ξ . Знак электро-кинетического потенциала был во всех случаях положительным, а именно если для чистого ПЭ $\xi=0 \text{ мВ}$, а для диоксида титана (рутила) $\xi=5,15 \text{ мВ}$, то для смеси ПЭ с диоксидом титана, взятых в соотношении 1 : 1, при механическом смешении $\xi=3,7 \text{ мВ}$, при кристаллизации из раствора $\xi=1,8 \text{ мВ}$, а для смеси, взятой в соотношении 7 : 3, после кристаллизации из раствора $\xi=0,7 \text{ мВ}$.

ЛИТЕРАТУРА

- Яковлев А. Д., Столлярова В. А. Лакокрасоч. материалы и их применение, 1967, № 6, с. 56.
- Никитин В. Н., Покровский Е. И. Докл. АН СССР, 1954, т. 95, № 1, с. 109.
- Яковлев А. Д., Шангин Ю. А., Бородин Н. И. Лакокрасоч. материалы и их приме-нение, 1980, № 4, с. 7.
- Соголова Т. И. Механика полимеров, 1972, № 3, с. 395.
- Ванштейн А. Б., Кутнер Э. А., Карливан В. П. В кн.: Модификация полимерных материалов/Под ред. Тарнопольского Ю. М. Рига: Риж. политехн. ин-т, 1975, № 5, с. 105.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
12.III.1985