

УДК 541.64:542.65

Ю. А. Шангин, А. Д. Яковлев, Г. К. Кутепова

СОВМЕСТНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПЕНТАПЛАСТА ИЗ СМЕСЕЙ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Изучено влияние состава смесевого растворителя на плавление, кристаллизацию и структуру полиэтилена, пентапласта и их смесей. Показано, что изменения состав растворителя, можно создать условия, при которых полимер, имеющий более низкую температуру плавления, начинает кристаллизоваться раньше, чем полимер, имеющий более высокую $T_{пл}$. Структура образующихся в таких условиях композиций отличается от структуры смесей, полученных кристаллизацией из индивидуальных растворителей.

Изучение процессов кристаллизации полимеров из растворов представляет не только научный, но и практический интерес, учитывая, что метод переработки полимеров в растворе широко применяют во многих производствах. В литературе [1–3] обстоятельно рассмотрены процессы плавления и кристаллизации ПЭ и пентапласта (ПТП) из растворов. Однако исследования касаются в основном индивидуальных полимеров, а не их смесей. Между тем в реальных условиях композиции из смесей различных полимеров представляют значительный интерес.

Цель настоящей работы — изучение кинетики кристаллизации смесей полимеров из растворов и морфологии образующихся при этом полимерных частиц.

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, 379 К. Промышленный нестабилизированный пентапласт марки А имел $M=1,9 \cdot 10^5$, приведенная вязкость 1,2 дL/g, индекс расплава 4,9 г/10 мин, T_c 278 К.

Все исследования проводили с растворами, содержащими 5 вес.% полимера (или их смеси). В качестве растворителей использовали хлорбензол (ХБ) и циклогексанон (ЦГ). Образцы полимеров и их композиций перед проведением рентгеноструктурного и термогравиметрического анализа высушивали при 293 К в вакууме до постоянного веса. Фазовые переходы в растворах контролировали по изменению оптической плотности образцов. Скорость нагревания и охлаждения была 0,5 град/мин. При определении теплот плавления расхождения между параллельными опытами не превышали 2%. Рентгенографические исследования проводили на рентгеноискровом дифрактометре ДРОН-0,5 с излучением $CuK\alpha$ и никелевым фильтром толщиной 0,021 мм.

Таблица 1

Температуры плавления, кристаллизации и степень переохлаждения
(ΔT) ПЭ и ПТП в смесях ХБ и ЦГ
(Концентрация полимера 5 вес.%)

Содержание ЦГ в смесевом растворителе, вес.%	$T_{пл}$	T_K	ΔT	$T_{пл}$	T_K	ΔT
	ПЭ			ПТП		
0	359	334	25	385	344	41
13	361	342	21	381	343	38
25	362	345	17	371	335	36
50	—	—	—	364	317	47

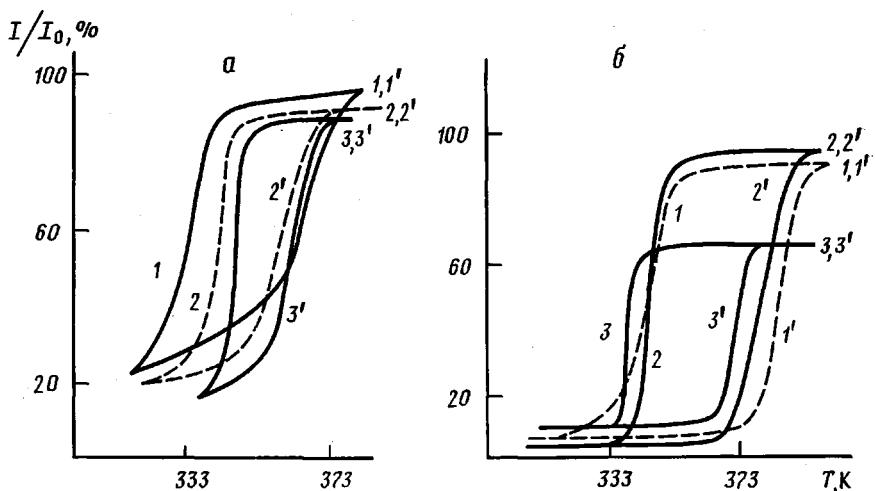


Рис. 1. Изменение светопропускания растворов ПЭ (а) и ПТП (б) в смеси ХБ и ЦГ при охлаждении (1–3) и нагревании (1'–3'). Содержание ЦГ в смеси растворителей 0 (1, 1'), 13 (2, 2') и 25 вес.% (3, 3')

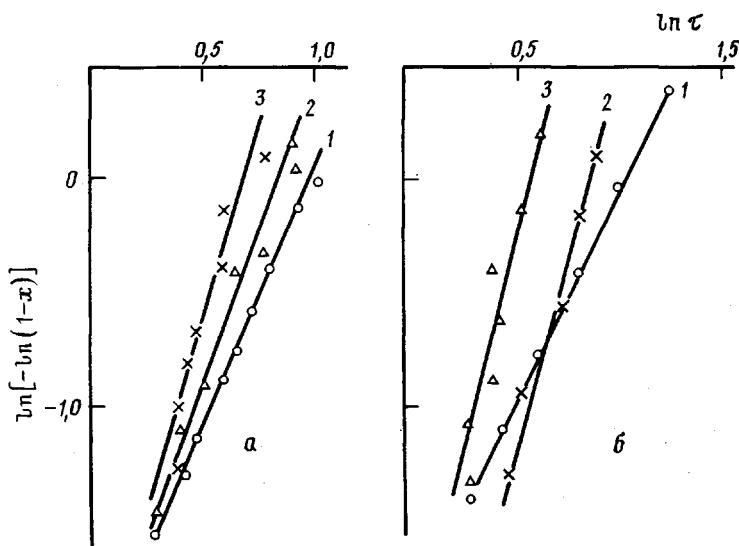


Рис. 2. Изменение степени завершенности процесса кристаллизации во времени для ПЭ (а) и ПТП (б), в смесях ХБ и ЦГ при содержании последнего 0 (1), 13 (2) и 25 вес.% (3)

В табл. 1 приведены температуры плавления $T_{\text{пп}}$ и кристаллизации $T_{\text{к}}$ ПЭ и ПТП в смеси растворителей. ХБ – общий растворитель для обоих полимеров: его параметр растворимости $\delta = 19,5 \text{ (МДж/м}^3)^{0,5}$, а для ПЭ и ПТП $\delta = 17,63$ и $19,6$ соответственно. В присутствии ХБ $T_{\text{к}}$ ПЭ и ПТП составляют 334 и 344 К.

При замене части ХБ на ЦГ ($\delta = 20,16$) $T_{\text{к}}$ ПЭ увеличивается, а $T_{\text{к}}$ ПТП уменьшается. В присутствии растворителя, состоящего из 87% ХБ и 13% ЦГ оба полимера кристаллизуются в одном температурном интервале, а их $T_{\text{к}}$ практически совпадают (рис. 1). При содержании ЦГ 25 вес.% $T_{\text{к}}$ ПТП оказалась ниже, чем у ПЭ, хотя из расплавов и в присутствии чистого ХБ $T_{\text{к}}$ ПТП выше, чем у ПЭ.

Обработка кинетических кривых кристаллизации позволила рассчитать степень завершенности процесса (рис. 2) и определить показатель степени n в уравнении Аврами, который меняется при изменении состава растворителя для ПЭ в пределах 2,3–3,3, а для ПТП 2,1–3,3 (табл. 2). Это позволяет в обоих случаях предположить трехмерный рост кристаллитов, лимитируемый диффузией [4].

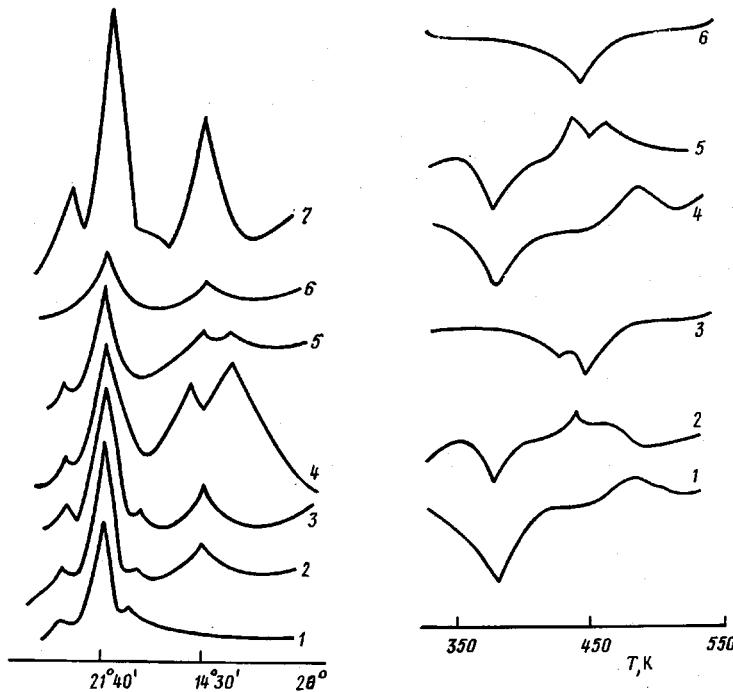


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Дифракционные кривые рассеяния ПЭ (1), ПТП (6) и их смесей (2–5, 7), полученных кристаллизацией из раствора в смеси ХБ и ЦГ. Содержание ЦГ в смесевом растворителе 0 (1, 2, 6), 13 (3), 25 (4, 7) и 50 вес.% (5). Дифрактограммы 1–6 сняты через 1 сут после получения композиции, 7 – через 7 мес

Рис. 4. Кривые ДТА полиэтилена (1, 4), ПТП (3, 6) и их смесей (2, 5), полученных кристаллизацией из раствора в ХБ с 13 (1–3) и 25 вес.% ЦГ (4–6)

Изучение влияния состава растворителя на структуру биполимерных композиций проводили на смесях ПЭ и ПТП, взятых в соотношении 1 : 1 (по весу). Опыты показали, что дифракционные кривые рассеяния композиций, закристаллизованных из растворов в ХБ, и из смесей ХБ с 13% ЦГ идентичны (рис. 3, кривые 2, 3). Дифрактограммы свежеприготовленных композиций, закристаллизованных из смесей ХБ, содержащих 25 и 50 вес.% ЦГ, имеют явно выраженное раздвоение пика при $2\theta=14^{\circ}30'$ (рис. 3, кривые 4, 5). Для этих же композиций появляется мультиплетность на эндотермическом пике плавления ПТП (рис. 4, кривая 5).

По-видимому, это связано со спецификой структурообразования в условиях, когда ПЭ, имеющий более низкую $T_{\text{пл}}$, начинает кристаллизоваться раньше, чем ПТП. Но такая структура, вероятно, не является энергетически выгодной, поскольку со временем набор рефлексов изменяется: исчезает мультиплетность и появляется устойчивый рефлекс, отвечающий β -фазе ПТП (рис. 3, кривая 7).

Таблица 2

Значения показателя n ПЭ и ПТП в зависимости от состава растворителей при гомогенном зародышеобразовании

Полимер	Значение n при содержании ЦГ (вес.%) в смеси с ХБ		
	0	13	25
ПЭ	2,3 2,1	2,7 3,3	3,3
ПТП			

Сравнение кривых ДТА индивидуальных полимеров и их композиций, получаемых кристаллизацией из смесей ХБ и ЦГ, показывает (рис. 4), что $T_{\text{пл}}$ полимеров в композициях отличается от $T_{\text{пл}}$ индивидуально взятых полимеров. Это является показателем того, что при совместной кристаллизации ПЭ и ПТП образуются общие структуры, в которых полимеры совмещены на надмолекулярном уровне в виде дискретных блоков индивидуальных полимеров [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М., 1981. 272 с.
2. Шангин Ю. А., Яковлев А. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 298.
3. Яковлев А. Д., Шангин Ю. А., Автуженкова Г. К., Худякова О. В. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 6. С. 457.
4. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров/Пер. с англ. под ред. Френкеля С. Я. М.; Л., 1966. 336 с.
5. Ку Б. Новейшие методы исследования полимеров. М., 1966. 571 с.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
29.04.88

Yu. A. Shangin, A. D. Yakovlev, G. K. Kutepova

SIMULTANEOUS CRYSTALLIZATION OF POLYETHYLENE AND PENTAPLAST FROM SOLVENTS MIXTURES

Summary

Influence of the composition of the mixed solvent on melting, crystallization and structure of polyethylene, pentaplast and their blends has been studied. The change of the solvent composition is shown to permit to create the conditions when the polymer having the lower melting point begins to crystallize earlier than that with higher melting point. The structure of compositions formed in these conditions differs from the structure of blends obtained by crystallization from individual solvents.