

Покажем, что такие малые поправки могут приводить к значительным изменениям наблюдаемых величин по сравнению с результатами обычного приближения Флори [4], не учитывавшего различия в первичной структуре молекул. Согласно работам [2, 6] равновесная плотность полимерной сетки геля, набухшей в избытке растворителя, определяется из условия $\rho \approx \rho^* = l/R^d$, соответствующего порогу перекрывания отдельных разветвленных молекул, число l звеньев которых равно числу звеньев на масштабе радиуса корреляции $\xi^{(0)}$ в условиях синтеза (аналог хорошо известной теоремы Флори о гелях [1]). По определению фрактальных размерностей имеем $l \sim (\xi^{(0)})^{D^{(0)}} \sim (P - P_c)^{-D^{(0)}\nu^{(0)}}$ и $l \sim R^D$, откуда находим

$$\rho \approx \rho^* \sim (P - P_c)^s, \quad s = D^{(0)}\nu^{(0)}(d/D - 1) \quad (4)$$

Сетки, полученные радиационным сплавом цепей степени полимеризации N , при $P - P_c \gg Gi \approx N^{-1/2}$ описываются теорией Флори – Штокмайера [7], для которой из формул (4) находим $s_t \approx 0,70$. Для переключательных сеток с $P - P_c \ll Gi$ получаем $s_p \approx 0,78$. Оба этих индекса значительно отличаются от предсказанного приближения Флори $s^* = 1$ [6].

В заключение отметим, что в первом порядке по $\epsilon = 8 - d$ соотношение (3) дает правильное значение D [2] в отличие от обычного приближения Флори [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Женн П. Идеи клейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
2. Панюков С. В. Журн. эксперим. и теорет. физики. 1988. Т. 94. № 5. С. 116.
3. Parisi G., Soulras N., Phys. Rev. Letters. 1981. V. 46. № 14. P. 871.
4. Isaacson J., Lubensky T. C. J. Phys. Letters. 1980. V. 41. P. 469.
5. Harris A. B., Lubensky T. C. Phys. Rev. B. 1987. V. 35. № 13. P. 6964.
6. Панюков С. В. Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 11. С. 472.
7. De Gennes P. G. J. Phys. 1977. V. 38. № 17. P. L355.

Институт теоретической физики
им. Л. Д. Ландау АН СССР

Поступила в редакцию
29.12.88

УДК 541.64 : 532.77 : 542.65

О. Г. Новикова, Ю. А. Шангин, А. Д. Яковлев,
Б. Г. Баранов

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ИЗ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ МАЛЕИНИЗИРОВАННОГО КАУЧУКА

Кристаллизация полиэтилена из растворов малеинизированного каучука начинается и заканчивается при более низких температурах, чем из чистого растворителя. С увеличением концентрации малеинизированного каучука валовая скорость кристаллизации и размер образующихся частиц полиэтилена снижаются. Малеинизированный каучук в растворе адсорбируется на макромолекулах полиэтилена, что приводит к уменьшению степени кристалличности полимера.

Кристаллизация ПЭ из растворов в индивидуальных растворителях достаточно хорошо освещена в литературе [1, 2]. Введение в кристаллизирующую систему олигомеров изменяет термодинамическую активность растворителя и вязкость среды, что неизбежно должно отразиться как на кинетике процесса кристаллизации, так и на структуре выделяющегося полимера.

Цель настоящей работы – исследовать влияние олигомера – маленинированного каучука (МК) на параметры кристаллизации ПЭ и на размер образующихся полимерных частиц.

Объектом исследования служил фракционированный ПЭНП с $M=7\cdot10^4$. В качестве растворителей использовали декалин, *m*-ксилол, уайт-спирит (параметры растворимости $\delta=16,6; 18,4; 19$ (Дж/м³)^{0,5} соответственно) и растворы, содержащие эти растворители и олигомер – маленинированный 1,4-циклоизобутиленовый каучук СКДН-н с содержанием карбоксильных групп 9,1%, $M=1450$, кислотным числом 110 мг КОН/г. МК очищали пропусканием его раствора в декалине через хроматографическую колонку с силикагелем марки АСКГ с радиусом пор 50–60 Å, предварительно проакаленным при 473 К в течение 5 ч.

Образцы для изучения кристаллизации готовили следующим образом: ПЭ растворяли в растворителях или растворах олигомера при температурах, на 10° ниже температуры кипения растворителя, охлаждали со скоростью 1 К/мин до 293 К и выдерживали до начала экспериментов в течение 1 сут. Концентрацию олигомера в растворе изменяли от 0 до 1 вес. %.

Фазовые переходы в растворах контролировали оптическим, а кристаллическим–термогравиметрическим методами. Показатель степени n в уравнении Аврами определяли графически, построением зависимостей в координатах $\ln[-\ln(1-x)] = f(\ln \tau)$ [3], где x – доля закристаллизованного полимера, а τ – продолжительность процесса, мин.

ДТА проводили в герметичных тиглях из нержавеющей стали в диапазоне 293–383 К. В качестве эталона использовали оксид алюминия. Скорость нагревания и охлаждения была постоянной (~1 К/мин). Определение характеристической вязкости растворов $[\eta]$ ПЭ проводили в вискозиметре Уббелоде для горячих растворов при 363 К. Расчет $[\eta]$ и погрешностей эксперимента проводили методом наименьших квадратов на ЭВМ «Электроника ДЗ-28». Величину образующихся частиц определяли седиментационным анализом. Дисперсионной средой служил этанол.

При охлаждении растворов ПЭ независимо от типа растворителя происходит фазовое разделение и полимер выпадает в виде мелких частиц. Сопоставление температур фазового разделения и кристаллизации показало, что максимумы тепловых эффектов при кристаллических переходах полимера находятся в том же интервале температур, что и максимальная скорость изменения светопропускания растворов при их нагревании и охлаждении, т. е. фазовое разделение и кристаллические переходы происходят одновременно.

Из растворов МК кристаллизация ПЭ начинается и заканчивается при более низких температурах, чем из чистого растворителя, причем с увеличением концентрации МК температурный интервал между началом и окончанием кристаллизации увеличивается, т. е. снижается валовая скорость процесса (рис. 1).

Сопоставление графических зависимостей $\ln[-\ln(1-x)] = f(\ln \tau)$ для кристаллизации ПЭ из растворов МК в уайт-спирите, *m*-ксилоле и декалине с одинаковым содержанием олигомера показало, что наибольший наклон имеют прямые, относящиеся к растворам в декалине. Анализ этих данных в совокупности со значениями параметров растворимости растворителей выявил, что из использованных растворов наилучшей растворяющей способностью по отношению к ПЭ обладают растворы МК в декалине. Это подтверждает и расчет полуperiода кристаллизации ПЭ из растворов, содержащих МК: при концентрации 7,56 вес. % олигомера в уайт-спирите, *m*-ксилоле и декалине он составляет 11, 13 и 21 мин соответственно. Для растворов в чистых растворителях этот показатель равен 8, 9 и 11 мин.

Тангенс угла наклона прямых, характеризующий показатель степени n в уравнении Аврами (рис 2), для индивидуальных растворителей больше, чем для растворов, содержащих МК. Это указывает на то, что механизм зародышебразования и роста кристаллитов ПЭ из растворов в чистых растворителях и в присутствии МК различен. Действительно, в декалине в отсутствие МК формируются пространственные структуры ПЭ ($n=4,0$); присутствие МК в количестве 2,63 вес. % вызывает рост пластиничатых (плоских) структур ($n=3,1$), а при содержании его 10,13 вес. % образуются фибрillлярные кристаллы ($n=2,1$). Дробные значения n указывают

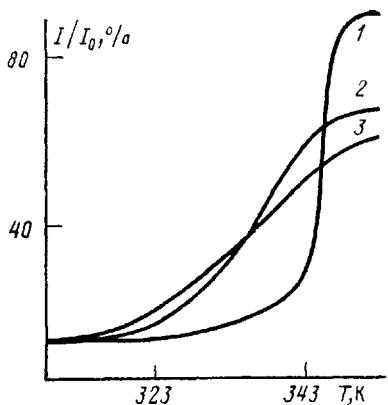


Рис. 1

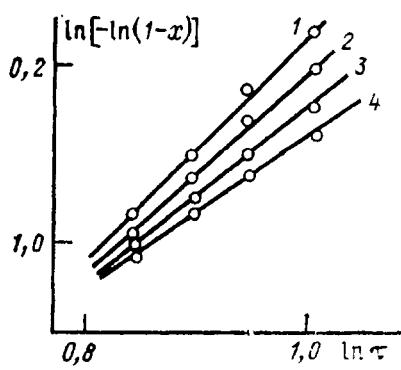


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость светопропускания растворов ПЭ в м-ксилоле при охлаждении от концентрации в них МК 0 (1), 10 (2) и 21 вес.% от ПЭ (3)

Рис. 2. Зависимость $\ln[-\ln(1-x)]$ от $\ln \tau$ для ПЭ в растворах в декалине. [МК]=0 (1), 5 (2), 10 (3) и 20 вес.% от ПЭ (4)

на протекание зародышеобразования кристаллитов ПЭ по гетерогенному механизму.

Судя по литературным данным [3], можно предположить, что причиной изменения механизма и параметров кристаллизации ПЭ в присутствии МК является уменьшение активности среды. С целью проверки этого предположения изучали реологию растворов ПЭ, содержащих МК.

На рис. 3 представлена обобщенная зависимость $[\eta] = f(c_{\text{МК}})$. Видно, что при возрастании концентрации МК характеристическая вязкость растворов сначала постепенно, а затем при содержании МК в растворе $>11,8$ вес.% резко падает и далее остается практически постоянной. Это свидетельствует о том, что введение МК ухудшает растворяющую способность декалина по отношению к полимеру. Действительно, параметры растворимости ПЭ и МК не совпадают, они равны 17,03 и 18,80 ($\text{мДж}/\text{м}^3$)^{0,5} соответственно. Можно предположить, что при введении МК в растворы вследствие снижения активности среды макромолекулы ПЭ «сжимаются», занимаемый ими среднестатистический объем уменьшается.

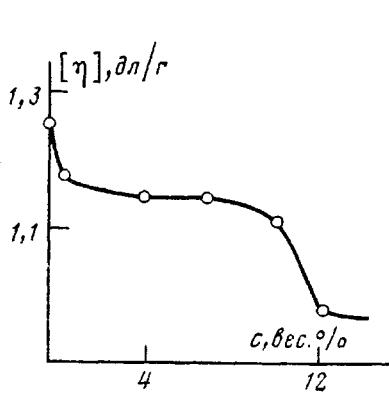


Рис. 3

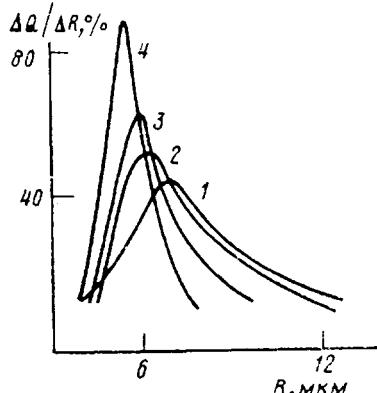


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ растворов ПЭ от содержания в них МК. Растворитель декалин, 363 К

Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения по размерам частиц ПЭ, полученных кристаллизацией из растворов в м-ксилоле, содержащих МК в количестве 0 (1); 3,7 (2), 10,3 (3) и 21,4 вес.% от ПЭ (4)

Снижение активности среды, однако, не единственный фактор, влияющий на кристаллизацию ПЭ. Можно предположить, что в растворе между полимером и олигомером возникает также физическое взаимодействие, проявляющееся в адсорбции МК на макромолекулах полимера, что затрудняет регулярность укладки в сегменты и уменьшает плотность их упаковки при кристаллизации ПЭ.

Последнее обстоятельство, по-видимому, является причиной снижения температуры и уменьшения валовой скорости кристаллизации ПЭ из растворов МК по сравнению с кристаллизацией из растворов в чистых растворителях (рис. 1), хотя исходя из данных по влиянию МК на δ и растворяющую способность растворов по отношению к ПЭ, следовало ожидать обратной зависимости.

Наличие адсорбции МК на ПЭ доказано опытами на модельных системах. В растворы МК в *m*-ксилоле погружали ПЭ-пленки одинаковых размеров и толщин, выдерживали до установления адсорбционного равновесия в растворе и регистрировали изменение краевых углов смачивания пленок водой после их высушивания. Опыты проводили при 293 К. Изменение концентрации МК в растворе определяли на спектрофотометре СФ-4. Результаты опытов приведены ниже.

Концентрация раствора МК до адсорбции, вес.%	5	10	20
Концентрация раствора МК после адсорбции, вес.%	3,6	7,3	8,7
Краевой угол смачивания пленок водой, град	95	75	70
Краевой угол смачивания водой исходного ПЭ, град	120	120	120

Видно, что краевой угол смачивания ПЭ уменьшается после выдержки пленок в растворах МК, что указывает на гидрофилизацию поверхности ПЭ; снижение концентрации растворов МК также свидетельствует об адсорбционной активности олигомера по отношению к ПЭ.

Воздействие олигомера проявляется и в изменении размеров частиц полимерных суспензий (рис. 4). Опыты показали, что с увеличением концентрации МК в растворе величина частиц ПЭ уменьшается и они имеют более узкое распределение по размерам. По-видимому, это связано с уменьшением растворяющей способности растворителя, так как известно [3], что в «плохих» растворителях образуется большее количество зародышей и соответственно на каждый из них приходится меньшее количество кристаллизующегося полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л., 1968. 551 с.
2. Гольдберг В. Г., Эльдаров Э. Г., Акугин Н. С., Топтыгин Д. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 9. С. 686.
3. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М., Л., 1966. 336 с.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
05.01.89