

УДК 541(64+127):532.78

КИНЕТИКА НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ, НАПОЛНЕННОГО ПОРОШКОМ РЕЗИНЫ

© 2000 г. О. А. Серенко*, Т. Е. Гроховская**, А. Н. Крючков*, А. Л. Волынский**

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 23.11.1999 г.
Принята в печать 06.03.2000 г.

Исследована кристаллизация ПЭНП, наполненного порошком резины в неизотермических условиях. Установлено, что введение в ПЭНП 20–75 мас. % эластичного наполнителя с размером частиц $0.1 < d < 0.2$ мм не приводит к изменению скорости кристаллизации ПЭ-матрицы. Кинетическая инертность резинового порошка вызвана низким адгезионным взаимодействием на границе матрица–наполнитель. Показано, что при расчете скорости кристаллизации в неизотермических условиях необходимо учитывать вклад наполнителя в высоту экзотермического пика на кривой ДСК, связанного с кристаллизацией ПЭНП.

Введение наполнителя в кристаллизующиеся полимеры оказывает влияние на структурные и физико-механические характеристики материала. Принципы модификации кристаллизующихся полимеров наполнителями основаны на межфазных явлениях и возникновении слоев с измененными характеристиками на границе полимер–наполнитель. Взаимодействие полимера в расплаве с частицами наполнителя может приводить к изменению его молекулярной подвижности или к стабилизации гетерогенных флуктуаций. Это облегчает образование зародышей кристаллизации и может изменить скорость данного процесса [1].

Настоящая работа является продолжением цикла работ по исследованию композиций ПЭНП–вулканизованный эластичный наполнитель [2–4] и посвящена изучению влияния концентрации наполнителя на кинетику неизотермической кристаллизации полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композиций использовали ПЭНП марки 16803-070. В качестве наполнителя применяли резиновый порошок, полученный при измельчении протектора амортизованных шин, в состав которого входит до 50 мас. % СКИ и 30 мас. % сажи. Дисперсный наполнитель просеи-

вали на стандартном наборе сит и отбирали фракцию с размером частиц $0.1 < d < 0.2$ мм. Удельная площадь поверхности частиц, определенная методом адсорбции азота на установке “Газометр ГХ-1”, равна $0.70 \text{ м}^2/\text{г}$.

Полимерные композиции получали смешением в расплаве на одношnekовом лабораторном экструдере. Условия смешения приведены в работе [2]. Концентрацию наполнителя w_n варьировали от 20 до 75 мас. %.

Полученные смеси прессовали в течение 10 мин при температуре 150°C и давлении 10 МПа с последующим охлаждением до 20°C под давлением в течение 10 мин. Толщина пластин 0.35 ± 0.02 мм. Образцы для калориметрических исследований вырубали цилиндрическим ножом диаметром 5 мм.

Кристаллизацию ПЭНП изучали методом ДСК на термоанализаторе TA 4000 фирмы “Mettler”. Температурный интервал исследования $+150\text{...}-30^\circ\text{C}$, скорость охлаждения 10 град/мин. Предварительно образец плавили, нагревая до 150°C со скоростью 10 град/мин и выдерживая при этой температуре 10 мин. Температурными характеристиками кристаллизации служили температура начала кристаллизации полимера T_c , за которую принимали температуру отклонения термограммы

Таблица 1. Термофизические свойства композиций ПЭНП-эластичный наполнитель

w_H , мас. %	T_h , °C	T_g , °C	α , %
0	97.2 ± 1.0	92.1 ± 0.5	39 ± 2
20	98.7 ± 1.0	92.7 ± 0.5	38 ± 3
40	98.4 ± 1.0	92.2 ± 0.5	39 ± 2
50	98.7 ± 1.5	92.5 ± 0.5	38 ± 3
60	101.0 ± 2.0	92.7 ± 0.5	38 ± 3

Таблица 2. Теплоемкости ПЭНП и резинового порошка

T , °C	C_p , Дж/г К	
	ПЭНП	резиновый порошок
140	2.67	2.47
130	2.65	2.30
80	4.19	2.02
70	3.47	1.99

от базовой линии, и температура экстремума T_g . Точность измерения температуры $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

При определении теплоемкости образца C_p сначала была получена кривая ДСК при нагревании пустых капсул, которая служила базовой линией, затем – кривая ДСК сапфира в том же температурном диапазоне. Калибровочный коэффициент

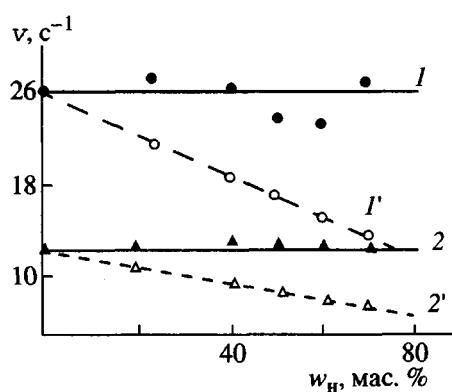


Рис. 1. Скорость кристаллизации ПЭНП в зависимости от содержания эластичного наполнителя при температурах $T = T_g$ (I, I') и 90°C (2, 2'). I', 2' – расчет по уравнению (1). I, 2 – расчет по уравнению (4).

равен 0.99. Условия измерения C_p композиций аналогичны условиям получения кривых ДСК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены температурные характеристики кристаллизации, степени кристалличности α для ПЭНП и композитов на его основе с разным содержанием эластичного наполнителя. Введение резинового порошка в объем ПЭНП не изменяет степень кристалличности образца и оказывает незначительное влияние на T_h и T_g . Небольшие различия укладываются в ошибку измерений данных величин. Таким образом, введение резинового порошка не изменяет относительного содержания кристаллической фазы в ПЭНП, и поверхность наполнителя не оказывает зародышобразующего действия.

При неизотермических условиях исследования кристаллизации полимера скорость этого процесса при определенной температуре эквивалента высоте экзотермического пика кривой ДСК при этой же температуре [5]:

$$v = (\partial A / \partial t)_T = (\partial H / \partial t)_T / A \quad (1)$$

Здесь A – полная площадь пика кристаллизации, $(\partial H / \partial t)_T$ – высота экзотермического пика при температуре T , определенная относительно его базовой линии.

На рис. 1 светлыми точками показана рассчитанная по формуле (1) скорость кристаллизации ПЭНП в зависимости от содержания наполнителя. Видно, что скорость кристаллизации уменьшается при росте концентрации резинового порошка в объеме ПЭНП.

В табл. 2 приведены величины теплоемкостей ПЭНП и резинового порошка при температурах выше и ниже температуры плавления ПЭНП. Значения C_p для наполнителя и матрицы соизмеримы. Следовательно, высота пика кристаллизации будет зависеть от теплоемкости полимера и наполнителя; вклад последнего будет тем больше, чем больше его содержание в композите. Таким образом, при расчете скорости кристаллизации наполненного полимера необходимо учитывать вклад наполнителя в измеряемый тепловой эффект данного процесса. Были измерены теплоемкости композиций при разных степенях наполнения. Теплоемкость образца определяется как

$$C_p = \frac{(\partial H / \partial t)_T}{(\partial T / \partial t)_m}, \quad (2)$$

где $(\partial T / \partial t)$ – скорость изменения температуры в К/с , m – масса образца.

Теплоемкость наполненного материала складывается из теплоемкости матрицы и наполнителя. Если наполнитель не изменяет кристаллическую структуру полимера и не оказывает влияние на состояние аморфной фазы и ее релаксационные свойства, то теплоемкость композиции можно представить в виде [6]

$$C_p = w_n C_p^n + w_h C_p^h \quad (3)$$

Здесь w_n , w_h – массовые доли полимера и наполнителя, C_p^n , C_p^h – теплоемкости полимера и наполнителя.

На рис. 2 приведены экспериментальные значения C_p в зависимости от концентрации резинового порошка в композиции при разных температурах. Расчетные значения C_p показаны штриховыми линиями. Видно, что экспериментальные зависимости хорошо описываются аддитивной функцией (3). Следовательно, расчет скорости кристаллизации полимера в композите с учетом вклада наполнителя в высоту экзотермического пика, можно провести следующим образом:

$$v = (\partial H / \partial t)_T / A = \frac{((C_p - w_h C_p^h) - B)m(\partial T / \partial t)}{A}, \quad (4)$$

где $B = (C_p' - w_h C_p'^h)m(\partial T / \partial t)$, C_p' , $C_p'^h$ – теплоемкости образца и наполнителя при температуре T_h .

Скорости кристаллизации ПЭНП при разных температурах, рассчитанные по формуле (4), также приведены на рис. 1 (темные точки) в зависимости от содержания наполнителя. Видно, что при таком расчете влияние наполнителя на скорость кристаллизации полимерной матрицы исчезает. Скорость процесса в интервале концентраций наполнителя 20–75 мас. % не зависит от содержания резинового порошка в объеме ПЭНП. Можно сделать вывод, что присутствие в объеме полимера эластичных частиц не влияет на кинетику кристаллизации ПЭНП, и данный наполнитель является кинетически инертным. Исходя из аддитивности C_p для композита, которая, как упоминалось выше, возможна при схожести структур кристаллической и аморфной фаз наполненного и ненаполненного полимеров, можно заключить, что резиновый порошок не влияет на морфологию полимерной матрицы.

Кинетическую инертность резинового порошка даже при больших степенях наполнения можно связать с плохим адгезионным взаимодействием на границе матрица–наполнитель. Согласно работе [1], сильное адсорбционное взаимодействие полимера с поверхностью твердого тела обус-

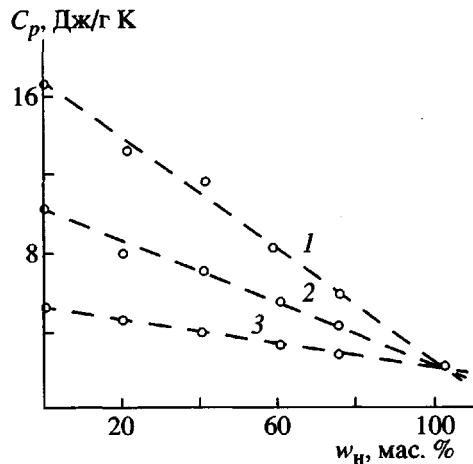


Рис. 2. Теплоемкость композиций ПЭНП–резиновый порошок в зависимости от содержания наполнителя при температурах $T = T_s$ (1), 90 (2), 85°C (3). Штриховые линии – результат расчета по уравнению (3).

ловливает замедление кристаллизации, очень слабое – не влияет на нее, а умеренное взаимодействие приводит к тому, что поверхность становится центром образования зародышей. Исследуемая композиция ПЭНП–эластичный наполнитель, в состав которого входят СКИ и сажа, характеризуется низким адгезионным взаимодействием на границе ПЭНП–наполнитель [4]. Вероятно, это служит причиной инертности данного наполнителя по отношению к ПЭНП.

К такому же заключению можно прийти и анализируя температурные зависимости скорости кристаллизации ПЭНП при разных степенях наполнения. В рамках классической теории кристаллизации [7] скорости процесса можно представить в виде

$$v = v^0 \exp(-\Delta E/kT) \exp(-\Delta G/kT) \quad (5)$$

Здесь ΔE – энергия активации процесса переноса сегментов цепей к поверхности роста кристалла (транспортный сомножитель), ΔG – работа образования зародыша кристаллизации.

Для первичного зародышобразования функция (5) имеет вид кривой с максимумом при $T = T^*$. В области $T < T^*$ процесс контролируется сегментальным движением и его потенциальным барьером. При неизотермической кристаллизации полимера можно сделать допущение, что $T^* = T_s$. В этом случае, сопоставляя зависимости $\ln v - 1/T$ при $T < T_s$ для композиций с разной степенью наполнения, можно косвенно оценить влияние наполнителя на макромолекулярную подвижность цепей полимера. Анализ таких зависимостей

показал, что данные для всех исследуемых систем описываются единой линейной зависимостью, т.е. энергетический параметр процесса не изменяется при увеличении содержания наполнителя. Следовательно, введение эластичных частиц в объем ПЭНП не приводит к изменению молекуллярной подвижности цепей полимера, что также позволяет сделать вывод о кинетической инертности данного наполнителя.

Вместе с тем, вне зависимости от адгезионного межфазного взаимодействия влияние поверхности наполнителя на свойства расплава полимера распространяется на слой толщиной до 20 нм, а морфология растущих полимерных кристаллитов может измениться, если расстояние между частицами наполнителя (толщина полимерной прослойки) меньше среднего размера сферолита, 5–10 мкм [4]. Мы провели оценочный расчет толщины полимерной прослойки между частицами наполнителя ($L = d(1 - \phi^{1/3})/\phi^{1/3}$, где ϕ – объемная доля наполнителя) в зависимости от его содержания в объеме полимера. Полученные величины приведены ниже.

$w_{\text{н}}$, мас. %	20	40	50	60	75
L , мкм	120	64	47	35	22

Видно, что толщина полимерной прослойки даже при наполнении 75 мас. %, больше 10 мкм, и, следовательно, влияние граничного слоя на кинетику кристаллизации полимера и морфологию сферолитов крайне незначительно.

В результате проведенного исследования установлено, что введение в ПЭНП 20–75 мас. % резинового порошка с размером частиц $0.1 < d < 0.2$ мм не приводит к изменению скорости кристаллизации ПЭ-матрицы. Резиновый порошок с низким адгезионным взаимодействием к ПЭНП можно рассматривать как кинетически инертный наполнитель. Для расчета скорости кристаллизации при неизотермическом процессе необходимо учитывать вклад наполнителя в высоту экзотермического пика, регистрируемого методом ДСК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991.
- Серенко О.А., Гончарук Г.П., Кнуянц М.И., Крючков А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1186.
- Гончарук Г.П., Кнуянц М.И., Крючков А.Н., Оболонкова Е.С. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 5. С. 873.
- Титов Д.Л., Першин С.А., Кнуянц М.И., Крючков А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1353.
- Tong Sun, Pereira J., Roger S. Porter // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. № 7. P. 1163.
- Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наукова думка, 1980. С. 120.
- Вундерлих Б. Физика макромолекул. Зарождение, рост и отжиг кристаллов. М.: Мир, 1979. Т. 2.

Nonisothermal Crystallization Kinetics in Rubber-Filled LDPE

O. A. Serenko*, T. E. Grokhovskaya**, A. N. Kryuchkov*, and A. L. Volynskii**

*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

**Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—The process of nonisothermal crystallization in LDPE filled with a vulcanized rubber powder was studied. It was found that adding 20–75 wt % of the elastic filler with a particle size ranging within $0.1 < d < 0.2$ did not affect the rate of LDPE matrix crystallization. The kinetic inertness of the rubber powder is related to a weak adhesion interaction at the matrix–filler interface. It is shown that calculation of the rate of crystallization under nonisothermal conditions from DSC data must take into account the filler contribution to the exothermal peak due to LDPE crystallization on the DSC curve.