

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАПОЛНЕННОГО ЦЕОЛИТОМ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Э.Н. Халилов, Н.Т.Кахраманов, Н.А.Мейралиева, Ю.Н.Кахраманлы

*Международный Научно-Технический Комплекс «Интергео-Тетис»*

*В работе исследованы механизм и кинетические закономерности изотермической кристаллизации наполненных цеолитом композиций полиэтилена высокой плотности*

Известно, что пластические массы находят все более широкое применение в автомобильной, космической, военной, бытовой и авиационной технике, судостроении и т.д. При этом по мере совершенствования современной техники и технологии все более повышенные требования стали предъявляться к качеству и эксплуатационным характеристикам пластических масс. Естественно, что воспроизвести все нужные качества в пластике на стадии его синтеза не всегда представляется возможным. В связи с этим, первоочередное значение приобретает применение различных методов модификации полимеров, при которых удастся получить полимерные материалы, обладающие необходимым комплексом свойств. Одним из таких направлений является введение различных типов минеральных наполнителей в полимер в процессе их механического смешения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве наполнителя полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) использовали природный цеолит – клиноптилолит Айдагского месторождения Азербайджана, типичная оксидная формула которого  $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , а вероятная кристаллическая –  $\text{Ca}_{4.5}\text{Al}_9\text{Si}_{24}\text{O}_{72}$  [1]. Кристаллическая структура природного клиноптилолита окончательно не установлена, она имеет сходство со структурой морденита и несколько отличается от таковой гейландинита. Термическая устойчивость клиноптилолитовой породы Азербайджанского месторождения довольно высокая и сохраняется до 1073 К. Поэтому при переработке полимеров клиноптилолит не претерпевает какие-либо изменения в структуре.

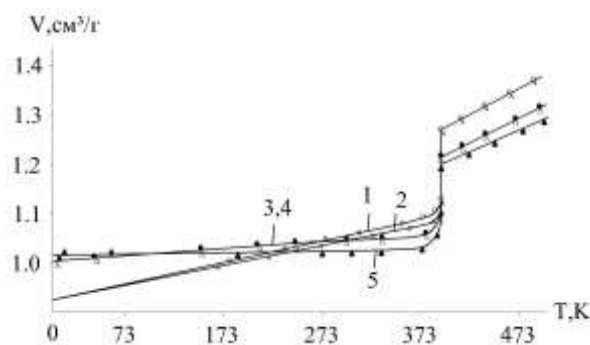
В качестве полимерной основы использовали ПЭВП с ПТР = 4.2 г/10 мин, плотностью 951 кг/м<sup>3</sup>. Кинетические закономерности кристаллизации исследовали на приборе ИИРТ-1 для определения индекса расплава. Смешение компонентов осуществляли на горячих вальцах при температуре 433К в течение 10 минут.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Многие важные свойства полимеров определяются их фазовым состоянием и надмолекулярной структурой. Большое значение приобретают проблемы устойчивости фазовых состояний, равновесий и переходов, особенно при оценке способности полимерного материала или изделия выдерживать те или иные нагрузки в определенном диапазоне температур. Поэтому исследование фазовых и физических состояний имеет большое практическое значение, как для технологии переработки полимеров, так и для их эксплуатации. Для правильного выбора условий переработки и эксплуатации полимерных материалов необходимо знать особенности поведения полимеров в кристаллическом, стеклообразном и вязкотекучем состояниях и закономерности переходов из одного физического состояния в другое.

Наиболее полную информацию о некоторых вышеуказанных физических состояниях полимеров можно получить по их дилатометрической характеристике, т.е. температурной зависимости плотности или удельного объема [2].

На рис.1 представлены кинетические закономерности изотермической кристаллизации ПЭВП с различным содержанием цеолита. Как видно из этого рисунка,



**Рис.1.** Влияние концентрации цеолита на температурную зависимость удельного объема: 1-о-исх. ПЭВП; 2-х-0.5% ; 3-●-10%; 4-Δ-15%; 5-▲-35% цеолита.

изотермическая кристаллизация исходного ПЭВП и его наполненных композиций начинается при одной и той же температуре кристаллизации, соответствующей 393 К. При малых концентрациях цеолита (до 0.5% масс.) при температуре выше температуры фазового перехода первого рода, т.е. в режиме расплава, удельный объем ( $V, \text{см}^3/\text{г}$ ) практически не меняется. Другими словами, у образцов ПЭВП, содержащих до 0.5% масс. цеолита верхние ветви дилатометрической кривой совпадают, что указывает на единый механизм уплотнения расплава или наращивания кристаллических образований в процессе медленного ступенчатого охлаждения. Однако при более высоком содержании цеолита в составе ПЭВП скорость кристаллизации высоконаполненных композиций заметно уменьшается, что можно установить по наклону верхней ветви дилатометрической кривой к оси температур. По-видимому, это связано со сравнительно высокой плотностью и вязкостью расплава наполненной композиции. Кроме того, при достаточно большой концентрации наполнителя число гетерогенных центров начинает заметно превалировать над гомогенными, создавая серьезные трудности протеканию кристаллизации в полимерном расплаве. Влияние концентрации наполнителя наиболее отчетливо появляется также в температурной области, лежащей ниже температуры плавления (нижняя ветвь). Как видно из этого рисунка, высоконаполненные композиции ПЭВП имеют более высокую плотность при комнатной температуре, чем исходный ПЭВП. Установлено

также, что исходный и высоконаполненные образцы имеют различный характер хода дилатометрических кривых.

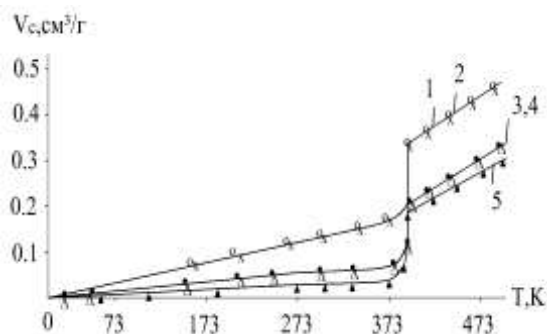
Структурные особенности различных полимеров, а также возможные переходы и весь комплекс релаксационных свойств, в значительной мере определяются «свободным» объемом и его температурной зависимостью. Поэтому представление о свободном объеме, введенное Бачинским и развитое Флори, Д.Ферри и др. исследователями, является одним из важнейших положений физики и механики полимеров [2].

На рис.1 показана экстраполяция зависимости  $V=f(T)$  к абсолютному нулю. Можно предположить, что с приближением к абсолютному нулю свободный объем ( $V_c$ ) становится равным нулю. При такой обработке дилатометрических данных можно оценить и определить значение удельного объема полимера при абсолютном нуле, т.е. «занятый» объем. Зная удельный объем ( $V_i$ ) при любой температуре, можно рассчитать величину «свободного» удельного объема, используя разность:

$$V_c = V_i - V_z \quad (1)$$

Основные различия в зависимости удельного объема от температуры проявляются при температуре ниже температуры изотермической кристаллизации.

На рис.2 показано изменение «свободного» удельного объема ПЭВП в зависимости от абсолютной температуры. Из представленных на этом рисунке данных видно, что понижение температуры



**Рис.2.** Влияние концентрации цеолита на температурную зависимость свободного удельного объема: 1-о-исх. ПЭВП; 2-х-0.5% ; 3-●-10%; 4-Δ-15%; 5-▲-35% цеолита.

сопровождается уменьшением величины свободного удельного объема по определенной закономерности. Как и следовало ожидать, резкий скачок в изменении свободного удельного объема наблюдается в области изотермической кристаллизации. При этом характерно, что скачок в изменении  $V_c$  у наполненных композитов с содержанием наполнителя свыше 10% масс., значительно ниже, чем у исходного ПЭВП. Самые низкие значения  $V_c$  наблюдаются у образца с 40% масс. содержанием цеолита. Из сопоставительного анализа верхней ветви dilatометрических кривых на этом рисунке можно установить, что с увеличением концентрации наполнителя (цеолита) наблюдается заметное снижение свободного объема в расплаве полимерной композиции. Последнее обстоятельство однозначно свидетельствует в пользу того, что вязкость расплава наполненных полимеров существенно возрастает. Значительное снижение свободного удельного объема в твердом и вязкотекучем состояниях зафиксировано у образцов с высоким содержанием цеолита (40% масс.). Есть основание полагать, что при больших концентрациях наполнителя, свыше 10% масс, последние накапливаются в аморфных областях и в дефектах кристаллической решетки, способствуя тем самым повышению «занятого» объема и снижению свободного удельного объема (рис.2).

В соответствии с исследованиями, проведенными в работе [2,3], было установлено, что макромолекулы, ориентируясь вокруг мелкодисперсных частиц наполнителя в кристаллических и аморфных участках, способствуют увеличению

плотности их упаковки и как следствие увеличению занятого объема.

Используя известное уравнение Авраами [2], нами были определены кинетические закономерности кристаллизации и механизм формирования кристаллитов. В результате обработки результатов анализа было найдено значение постоянной -  $(n)$ , которое, как известно, зависит от природы процесса зародышеобразования и роста кристаллов [4]. Согласно полученным данным, значение  $(n)$ , определяющее механизм кристаллизации, оказалось в пределах 1.5-1.7, и характеризует преимущественно пластинчатый тип роста кристаллов при непрерывном образовании центров кристаллизации. При этом было бы уместно отметить, что зародышеобразующая активность обуславливается, в основном адсорбционным взаимодействием между расплавом полимера и твердыми частицами цеолита. В случае полиолефинов сорбционное взаимодействие реализуется, главным образом за счет ван-дер-ваальсовских сил, т.е. слабых неполярных взаимодействий, существующих между макромолекулами и частицами наполнителя.

Таким образом, современные подходы по оценке механизма кристаллизации, основанные на представлении о статическом зародышеобразовании, в сочетании с последними экспериментальными данными позволяют составить ясную картину морфологических особенностей рассматриваемых полимеров. Согласно этим представлениям, линейные полимеры и их наполненные композиции в условиях изотермической кристаллизации образуют пластинчатые сферолиты при

непрерывном образовании центров кристаллизации, типичным представителем которых является ПЭВП. Это обстоятельство еще раз убеждает нас в том, что природный цеолит - клиноптилолит Айдагского месторождения Азербайджана относится к категории активных наполнителей полиолефинов, и, как было показано в работе [3], способствует улучшению некоторых физико-механических и теплофизических свойств полимерных композиций.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Халилов Э.Н., Багиров Р.А. Природные цеолиты, их свойства, производство и применение. Баку-Берлин: Элм. 2002. 347с.
2. Кахраманов Н.Т., Аббасов А.М. Химическая модификация полимеров. Баку: Элм. 2005. 330с.
3. Кахраманова Х.Т., Кахраманов Н.Т., Халилов Э.Н., Мейралиева Н.А. // Азерб.хим. жур. 2007. №3. С.156.
4. Торнер Р.В. Основные процессы переработки полимеров. М.: Химия. 1972. 451с.

**SEOLİTLƏ DOLDURULMUŞ YÜKSƏK SİXLİQLİ POLİETİLENİN KRİSTALLAŞMASININ KİNETİK QANUNAUYGUNLUQU**

*E.N.Xəlilov, N.T.Qəhrəmanov, N.Ə.Meyrəliyeva, Y.N.Qəhrəmanlı*

*İşdə seolitlə doldurulmuş yüksək sıxlıqlı polietilenin kompozisiyalarının izotermik kristallaşmanın mexanizmi və kinetik qanunauyğunluqları tədqiq edilmişdir.*

**KINETIC REGULARITY OF CRYSTALLIZATION OF ZEOLITE-FILLED POLYETHYLENE OF HIGH-DENSITY**

*E.N. Khalilov, N.T. Kakhramanov, N.A. Meyralieva, Y.N. Kakhramanli*

*The work analysis a mechanism and kinetic regularities of isothermic crystallization of zeolite-filled compositions of high-density polyethylene.*

