

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ В РАМКАХ ФРАКТАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Маламатов А.Х.

*Кабардино-Балкарский государственный университет,  
Нальчик, Россия*

## THEORETICAL DESCRIPTION OF THE HIGH DENSITY POLYETHYLENE CRYSTALLIZATION WITHIN THE FRAMEWORK OF FRACTAL ANALYSIS

Malamatov A.Kh.

*Kabardino-Balkarian State University,  
Nal'chik, Russian Federation*

В настоящее время хорошо известно, что изменение степени кристалличности и размеров (морфологии) кристаллической структуры оказывает существенное влияние на свойства аморфно-кристаллических полимеров. В свою очередь, вышеуказанные параметры кристаллической структуры в основном контролируются молекулярной массой, условиями кристаллизации и химическим строением полимера [1].

При введении в полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) высокодисперсной смеси Fe/FeO (Z) было обнаружено существенное изменение свойств композиций ПЭВП+Z по сравнению с исходным полиэтиленом [2]. Естественно, что такое изменение предполагает соответствующую вариацию структуры аморфно-кристаллического полимера. Важно отметить, что столь значительные изменения свойств композиций ПЭВП+Z обусловлены введением Z в полимерную матрицу и при этом упомянутые выше контролируемые параметры оставались неизменными [2]. Цель настоящей работы – дать количественное описание конечного показателя процесса кристаллизации – степени кристалличности для композиций ПЭВП+Z в рамках фрактального анализа.

Ранее было обнаружено [2], что введение Z в ПЭВП приводит к экстремальному повышению плотности сетки физических зацеплений при содержании Z  $C_Z \sim 0,05$  масс. %. Оценить соответствующие структурные изменения композиций ПЭВП+Z можно с помощью фрактальной размерности структуры  $d_f$ , которая определяется из уравнения:

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu), \quad (1)$$

где  $d$  – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае  $d=3$ ),  $\nu$  - коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)}, \quad (2)$$

где  $\sigma_T$  – предел текучести,  $E$  – модуль упругости.

В свою очередь, структурная характеристика  $d_f$  связана с характеристическим отношением  $C_\infty$  (молекулярной характеристикой, которая является показателем статистической гибкости полимерной цепи) следующим соотношением:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d - 1)(d - d_f)} + \frac{4}{3}. \quad (3)$$

И наконец, степень орторомбической кристалличности  $K$  зависит от  $C_\infty$  следующим образом:

$$K = 0,40C_\infty^{1/3}. \quad (4)$$

Сравнение зависимостей  $K(C_Z)$ , где величина  $K$  была рассчитана согласно уравнениям (1)-(4) и экспериментально определена методом ДСК, показало количественное и качественное соответствие теории и эксперимента.

Ранее было показано, что между параметрами  $d_f$  и  $K$  существует простое соотношение:

$$d_f = 2 + K . \quad (5)$$

Сравнение зависимостей  $K(C_Z)$ , где величина  $K$  была рассчитана согласно уравнению (5) и определена методами ИК-спектроскопии, также показало хорошее соответствие теории и эксперимента.

Обращает на себя внимание количественное расхождение величин  $K$  (примерно на 0,14-0,20), полученных согласно уравнению (4) и методом ДСК, с одной стороны, и уравнению (5) и методами ИК-спектроскопии, с другой. Как показал Манделькерн [1], такое расхождение определяется различием величин степени кристалличности, полученных указанными выше методиками. Согласно ИК-спектроскопии определяется суммарная относительная доля как чисто кристаллических орторомбических областей, обладающих трехмерным упорядочением, так и межфазных областей, обладающих промежуточным (двухмерным) порядком, тогда как ДСК межфазные области не учитывает. Поэтому относительную долю межфазных областей можно определить как разность величин  $K$ , определенных методами ИК-спектроскопии и ДСК.

Как показано в работе [3], увеличение плотности сшивки в случае сетчатых эпоксиполимеров приводит к уменьшению  $C_\infty$ . Теоретическое обоснование этого эффекта в рамках фрактального анализа дано ранее [4]. Аналогичная закономерность наблюдается и в случае сетки физических зацеплений (кластерной). Зависимость  $C_\infty$  от молекулярной массы  $M_{кл}$  участка цепи между кластерами продемонстрировала, что наблюдается рост  $C_\infty$  по мере повышения  $M_{кл}$  (или снижения плотности кластерной сетки зацеплений) и экстраполяция зависимости  $C_\infty(M_{кл})$  к  $M_{кл}=0$  дает минимальное значение  $C_\infty=2$  для случая тетраэдрических валентных углов.

Таким образом, результаты настоящего сообщения показали адекватность фрактального анализа применительно к описанию степени кристалличности композиций ПЭВП+Z. Степень кристалличности этих композиций контролируется статистической гибкостью полимерной цепи, которая, в свою очередь, зависит от топологии молекулярного каркаса зацеплений.

#### Литература

1. Mandelkern L. Polymer J., 1985, v. 17, № 1, p. 337-350.
2. Машуков Н.И., Гладышев Г.П., Козлов Г.В. Высокомолек. соед. А, 1991, т. 33, № 12, с. 2538-2546.
3. Маламатов А.Х., Машуков Н.И., Козлов Г.В. Известия КБНЦ РАН, 1999, № 3, с. 65-68.
4. Козлов Г.В., Белошенко В.А., Новиков В.У., Липатов Ю.С. Украинский химический журнал, 2001, т. 67, № 3, с. 57-60.