

УДК 678.01 : 53

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
ПОЛИМЕРОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИМ МЕТОДОМ  
НА ЗВУКОВЫХ ЧАСТОТАХ**

***Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, Л. М. Чернова,  
В. А. Каргин***

Термомеханический метод, впервые предложенный советскими исследователями [1, 2], имеет очень важное значение для изучения переходов полимеров из одного физического состояния в другое. Различные статические варианты этого метода, в которых испытания производятся при непрерывном действии силы, не позволяют количественно оценивать их механические свойства как в твердом, так и в текучем состоянии. Пользуясь ими, удается определить только области температур перехода полимеров в текучее состояние, в частности их плавление. Обычные термомеханические методы не дают возможности проследить за поведением полимера при его переходе из текучего в твердое состояние (при кристаллизации).

Для количественного детализированного изучения процессов плавления и кристаллизации полимеров термомеханическим методом широкие перспективы должен открывать динамический вариант этого метода, впервые освещенный в работе [1]. На возможность определения температур плавления высококристаллических полимеров при их динамических испытаниях было обращено внимание в работах [3, 4]. Однако динамический вариант термомеханического метода до сих пор не нашел широкого применения в изучении фазовых переходов первого рода в полимерах. Задача настоящей работы — показать эффективность этого приема в исследовании полимеров.

Объектами исследования были: полиэтилен высокого давления (алкатин-2), полизтилен низкого давления (хостален марки GD), полиэтилен низкого давления (индекс расплава 0,27), полипропилены (ОП-48 и моплен).

Испытания проводили на частотном реометре [5], на котором определяли значение комплексного динамического модуля сдвига  $G^* = G' + iG''$ , где  $G'$  — модуль упругости, а  $G''$  — модуль потерь. Исследования осуществляли на частоте 1200 гц, так как можно было на одном образце непрерывно измерять комплексный модуль в широком диапазоне температур как для твердых полимеров, так и для их расплавов.

Для детализированного исследования фазовых переходов необходимо медленное изменение температуры, чтобы образцы были в состояниях, близких к равновесному. Если это не оговорено особо, то скорость изменения температуры составляла 3—5 град/час.

Результаты опытов представлены на рисунках,  $a - \delta$ , в верхней части которых показаны тангенсы углов механических потерь  $\operatorname{tg} \delta = G''/G'$ , в нижней — модули упругости и потерь. Шкала температур является общей для верхней и нижней частей графиков. На этой шкале стрелкой показаны температуры плавления полимеров, определенные в поляризационном микроскопе (при скорости нагрева 3—5 град/час) по исчезно-

вению последних их кристаллов. На всех графиках зависимость  $G'(t)$  дается сплошными, а  $G''(t)$  — пунктирными линиями. Ход опытов во времени показан стрелками. Опыты висоду начинали от более низких температур. Отметим, что при испытании алкатаина-2 (рисунок, а) охлаждение расплава полимера проводили с тремя скоростями: 3, 10 и 20°, которые отвечают линии ABC.

Из данных, представленных на рисунках  $a - \delta$ , видны следующие особенности динамических характеристик и фазового перехода первого рода у кристаллизующихся полимеров: при повышении температуры модули их упругости и потеря снижаются. Понижение  $G'(t)$  и  $G''(t)$  для кристаллических полимеров при повышении температуры, начиная от комнатной, более значительно, чем изменение этих функций у полимеров в стеклообразном состоянии [6]. Начиная с некоторой температуры, более или менее отличающейся от температуры плавления, наблюдается резкое падение модулей упругости и потеря (особенно  $G'(t)$ ), причем кривые  $G'(t)$  и  $G''(t)$  имеют различный наклон в зависимости от типа полимера. Такое падение модуля с температурой объясняется изменением внутренней структуры кристаллизующихся полимеров при температурах, близких к плавлению [7—12].

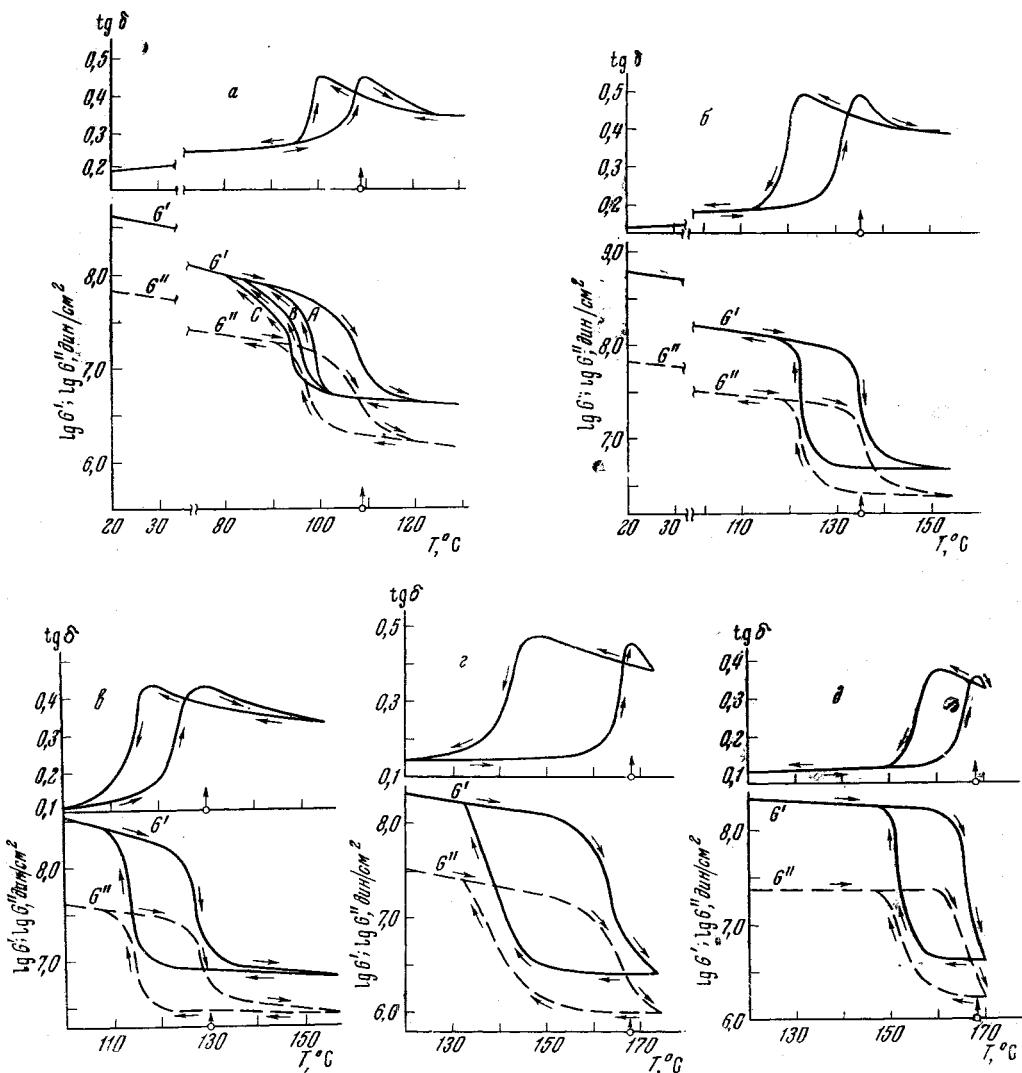
Известно, что кристаллические полимеры не обладают строго определенной температурой плавления. В области температур плавления повышение температуры вызывает увеличение содержания в них аморфной фазы до тех пор, пока не расплываются все кристаллиты. Это подтверждается измерением кристалличности полиэтилена рентгенографическим [13] и спектроскопическим методами, а также измерениями удельной теплоты плавления [14] и удельного объема [15]. Имеются литературные данные об изменении структуры полимера при изменении температуры от температуры стеклования до температуры плавления [16—19]. Из этих работ следует, что основная масса кристаллитов плавится в узком интервале температур вблизи точки плавления, хотя изменения внутренней структуры полимера начинаются значительно раньше. Так, например, в полиэтилене высокого давления резкое изменение структуры начинает проявляться на 15° ниже точки плавления, в то время как незначительные изменения удельного объема наблюдаются значительно раньше. В работе [19] приводятся данные, свидетельствующие о том, что при 120° полиэтилен низкого давления содержит примерно 85% вещества, входящего в кристаллическую решетку. Это же подтверждается рентгенографическими данными Трилла [13]. Кроме того, в указанных выше работах было отмечено, что полиэтилен низкого давления плавится в более узком интервале температур, чем полиэтилен высокого давления.

Согласно нашим измерениям, область резкого изменения динамического модуля для полиэтилена высокого давления начинается с 95°, для полиэтилена низкого давления примерно с 120°, для полипропилена с 150—158°. Из работ [7—10] видно, что такое изменение структуры полимера может проявляться раньше, чем это было зафиксировано на частотном реометре. Однако следует учитывать, что в данном динамическом методе применялись малые амплитуды деформации (от нескольких микрон до нескольких десятков микрон, что при толщине образца в несколько миллиметров вызывало его деформацию на сотые доли процента), и, кроме того, эксперимент проводился в довольно коротком временном интервале (не более нескольких часов).

При охлаждении расплава полимера модули  $G'$  и  $G''$  вначале мало изменяются с температурой, а затем наблюдается их резкое возрастание (особенно  $G'$ ).

Из приведенных результатов хорошо видно, что изменение динамического модуля сдвига с температурой находится в связи со степенью упорядоченности кристаллической структуры полимера. Так, например, для полиэтилена высокого давления, который характеризуется сравнительно

низкой степенью упорядоченности структуры, изменение модуля  $G'$  при переходе полимера из твердого в текучее состояние составляло  $\sim 0,7$  десятичного порядка, в то время как у полиэтилена низкого давления с более упорядоченной структурой оно составляло уже более одного десятичного порядка, а у полипропилена — почти полутора десятичных порядка.



Зависимости модулей упругости и потерь и тангенса угла механических потерь от температуры для полиэтилена высокого давления (а), для полиэтилена низкого давления (хосталена) (б), для полиэтилена низкого давления (индекс расплава 0,27) (в), для полипропилена (ОП-48) (г), для полипропилена (моплена) (д)

Можно предположить, что ширина области фазового перехода первого рода связана с молекулярновесовым распределением (МВР) исследованных полимеров. Действительно, влияние фракционного состава на температуру плавления полимеров уже отмечалось в литературе [18]. Ричардс [19] описал изменение содержания низкомолекулярных фракций полимера в кристаллическом состоянии как функцию температуры для полиэтилена низкого давления. В связи с этим следует остановиться на характеристике молекулярновесового распределения изучавшихся полимеров.

Согласно литературным данным [20—23], дифференциальные кривые МВР исследованных полимеров сильно различаются между собою. Алкатин-2 и полипропилен ОП-48 обладают широким фракционным составом, что видно из дифференциальных кривых МВР, которые показывают большое процентное содержание низкомолекулярных фракций и слабо выраженный высокомолекулярный хвост. Такое молекулярновесовое распределение обусловливает значительную протяженность области резкого снижения модулей упругости и потерь примерно в интервале 15—25°. У хосталена и моплена имеется резко выраженный максимум на дифференциальной кривой МВР в области невысоких молекулярных весов и очень сильно растянутый высокомолекулярный хвост.

В случае динамических испытаний это обусловливает более резкий спад модулей упругости и потерь в области плавления, так что протяженность этой области по шкале температур не превосходит 7—10°. Для расплава этих полимеров характерно высокое значение динамической вязкости и сравнительно низкий температурный коэффициент модулей упругости и потерь вблизи температур плавления.

Таким образом, характер изменения зависимости динамического модуля от температуры в области фазового перехода первого рода позволяет качественно судить о характере молекулярновесового распределения полимера.

Здесь, однако, должна быть сделана важная оговорка. Существенное влияние на характер зависимости модуля от температуры должен оказывать не только фракционный состав полимеров, но и упорядоченность их кристаллической структуры. Поэтому важным оказывается вопрос об относительном значении этих факторов, что, конечно, требует обстоятельных исследований.

Несомненно интересным и важным в полученных экспериментальных результатах является факт появления в расплавах гистерезисных явлений. Это свидетельствует о существовании надмолекулярных структур в расплавах кристаллизующихся полимеров и о задержке их образования при понижении температуры. Задержка в образовании надмолекулярных структур в процессе охлаждения полимера вызывает задержку в кристаллизации, которая, как всегда, бывает выражена сильнее с повышением скорости охлаждения. Сказанное объясняет наличие очень больших петель гистерезиса на кривых зависимости динамических параметров от температуры.

## Выходы

1. Для кристаллических полимеров изменение модулей упругости и потерь с температурой более значительно, чем для полимеров в стеклообразном состоянии.

2. Для кристаллизующихся полимеров найдено, что при переходе от твердого состояния к текучему изменение динамических модулей упругости и потерь тем больше, чем более упорядочена кристаллическая структура полимера.

3. Установлена качественная связь между характером изменения модулей упругости и потерь от температуры в области фазового перехода первого рода и молекулярновесовым распределением кристаллизующихся полимеров.

4. Для кристаллизующихся полимеров на кривой зависимости модулей упругости и потерь от температуры в широком интервале ее изменения, включающем переход кристаллических полимеров в состояние расплава, наблюдаются резко выраженные гистерезисные петли, площадь которых растет с увеличением скорости охлаждения материала. Гистерезисные явления в расплавах полимеров свидетельствуют о существовании в них надмолекулярных структур и о задержке их образования при понижении температуры.

5. Показано, что предложенный динамический способ исследования фазового перехода первого рода полимеров представляет эффективный вариант термомеханического метода изучения в них процессов плавления и кристаллизации.

Институт нефтехимического синтеза  
АН СССР

Поступила в редакцию  
8 IX 1965

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Лазуркин, Ж. техн. физ., 9, 1261, 1939.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1947.
3. E. Nielsen, J. Appl. Phys., 25, 1209, 1954.
4. E. Nielsen, J. Polymer Sci., 42, 357, 1960.
5. Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, Заводск. лаборатория, 31, 115, 1965.
6. Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, Л. С. Бублик, Докл. АН СССР, 163, 140, 1965.
7. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, М., 1964.
8. Ли Ли-шэн, Н. С. Андреева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 3, 1238, 1961.
9. E. Catsiff, J. Offenbach, A. V. Tobolsky, J. Colloid. Sci., 11, 48, 1956.
10. T. Yoshitomi, K. Nagamatsu, K. Kosijama, J. Polymer Sci., 27, 335, 1958.
11. K. Nagamatsu, T. Takemura, T. Yoshitomi, T. Takemoto, J. Polymer Sci., 33, 515, 1958.
12. T. Takemura, J. Polymer Sci., 38, 471, 1959.
13. J. J. Trillat, S. Barbezat, A. Dalalandre, J. Chem. Phys., 47, 877, 1950.
14. M. Dole, W. P. Hettinger, N. R. Larson, J. A. Wethington, J. Chem. Phys., 20, 781, 1952.
15. K. Heberreiter, H. I. Orhmann, Kolloid-Z., 128, 125, 1952.
16. F. H. Hunter, W. G. Oakes, Trans. Faraday Soc., 41, 49, 1945.
17. B. Wunderlich, M. Dole, J. Polymer Sci., 24, 201, 1957.
18. Т. А. Майгельдинов, К. И. Цюр, Высокомолек. соед., 5, 243, 1963.
19. R. L. Collins, J. Polymer Sci., 27, 75, 1558.
20. E. M. Frith, R. F. Tuckett, Trans. Faraday Soc., 40, 251, 1944.
21. R. B. Richards, Trans. Faraday Soc., 41, 127, 1945.
22. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963.
23. H. Patrik, J. Polymer Sci., 36, 3, 1959.
24. S. W. Hawkins, H. Smith, J. Polymer Sci., 28, 341, 1958.
25. T. E. Davis, R. L. Tobias, J. Polymer Sci., 50, 227, 1961.

#### A STUDY OF THE MELTING AND CRYSTALLIZATION OF POLYMERS BY THERMOMECHANICAL METHOD ON SOUND FREQUENCY

G. V. Vinogradov, Yu. G. Yanovskii, L. M. Chernova,  
V. A. Kargin

#### Summary

The experimental results on temperature dependence of dynamic modules and loss on frequency 1200 c/s for the most important polyolefines in the region of the first order phase transition are given. It has been found the correlation between the changes of polymer viscoelastic characteristics and the degree of the structural order and also the correlation between these changes and the molecular — weight distribution of the materials. The appearance of hysteresis phenomena in polymer melts points on the existence of supermolecular structures. The offered experimental method is the effective variation of the thermomechanical method of polymer studying.