

УДК 678.01:53

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

*C. M. Самойлов, M. B. Константинопольская,
З. Я. Берестнева, В. А. Каргин*

Уравнение зависимости температуры плавления ($T_{пл}$) от молекулярного веса (M) *n*-парафинов было предложено Флори [1]. Однако рассчитанные по этому уравнению $T_{пл}$ удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными только для сравнительно низких значений M (до 1500). Для более высоких значений M экспериментальные $T_{пл}$ оказались заметно ниже теоретических, и с увеличением M это различие возрастает [2]. При бесконечном увеличении M теоретическая $T_{пл}$ асимптотически стремится к значению 145,5° и при $M > 10^6$ практически не меняется. В то же время фракции линейного полиэтилена высокой плотности (ПЭ_{вп}), которые можно рассматривать как продолжение ряда *n*-парафинов, с $M > 10^6$ имеют $T_{пл}$ 138,5°, т. е. на 7° ниже.

Чтобы привести теоретические значения $T_{пл}$ в соответствие с экспериментальными, в работах [1, 2] была учтена поверхностная свободная энергия кристаллических образований (σ, на моль цепей, перпендикулярных поверхности), которая является причиной снижения экспериментальных $T_{пл}$. При этом для получения нужных теоретических $T_{пл}$ толщина кристаллических слоев должна с ростом M оставаться приблизительно одинаковой и соответствовать 500—600 звеньям CH_2 . Однако не удается получить удовлетворительного совпадения опытных и теоретических $T_{пл}$ при одном значении σ для кристаллитов во всем диапазоне M [2]. Для $M > 10^4$ хорошее совпадение имеет место при $\sigma = 4600 \text{ кал/моль}$, однако при таком значении σ для $M < 10^4$ теоретические $T_{пл}$ оказываются заметно меньше опытных. Для приведения их в соответствие нужно принять, что для $M < 10^4$ σ уменьшается (например для $M = 3300$, σ = 1556 кал/моль). Для такого уменьшения σ дается недостаточно удовлетворительное объяснение.

Интересно проследить зависимость плотности (d) от M парафинов и связать изменение плотности с M полимеров. При этом в первую очередь обращает на себя внимание, что d возрастает только до величины M около нескольких тысяч, при дальнейшем увеличении M d непрерывно уменьшается. Следует отметить, что рост d имеет место как для индивидуальных парафинов [3], так и для низкомолекулярных фракций ПЭ_{вп} [4], а уменьшение d при дальнейшем росте M не связано с разветвленностью молекул [2, 5—7].

Различный характер изменения d для низко- и высокомолекулярных парафинов отражает, по-видимому, различия в их кристаллической структуре, и это обстоятельство в свою очередь должно быть связано с величиной $T_{пл}$. Этот вопрос специально в литературе не рассматривался. Однако при сопоставлении результатов ряда авторов можно заметить, что с ростом M $T_{пл}$ изменяется так же как и d : она растет для низкомолекулярных

соединений и уменьшается для высокомолекулярных. Для *n*-парафинов увеличение $T_{пл}$ надежно установлено в подробной работе [8]. Фракции ПЭ изучены значительно меньше и только для ПЭ_{вп}.

$T_{пл}$ фракций ПЭ типа марлекс-50 при увеличении M в диапазоне 12 500—425 000 возрастала от 137 до 143°, а при дальнейшем увеличении M до 1 470 000 последовательно уменьшалась до 138° [9]. Увеличение $T_{пл}$ фракций ПЭ типа марлекс наблюдали и в работе [10]: в диапазоне M 2000—53 000 для одного образца и 700—20 000 для другого. Дальнейшее увеличение M соответственно до 110 000 и 118 000 приводило к последовательному уменьшению $T_{пл}$.

Интересно, что максимум $T_{пл}$ фракций ПЭ_{вп} (143°) был очень близок к теоретическому значению $T_{пл}$ для *n*-парафинов с бесконечной цепочкой (145,5°).

Природу увеличения d и $T_{пл}$ в ряду *n*-парафинов можно объяснить следующим образом. В кристаллах парафинов вытянутые и расположенные параллельно молекулы образуют параллельные слои, причем таким образом, что главная ось молекул перпендикулярна плоскости слоя, а концы молекул лежат в одной плоскости. При увеличении M объем, приходящийся на пространство между слоями, уменьшается, так как расстояние между слоями (концами молекул) значительно больше, чем между атомами С вдоль главной оси в молекуле, в результате чего увеличивается d . Увеличение $T_{пл}$ происходит за счет уменьшения поверхностной энергии и увеличения ван-дер-ваальсового взаимодействия между более длинными молекулами [11,12].

Однако при достаточно больших значениях M происходит уменьшение $T_{пл}$ и d . Возможно это связано с изменением характера надмолекулярной структуры фракций ПЭ с большим M . Об этом, в частности, свидетельствует изменение морфологии для фракций ПЭ_{вп} с M около 10⁵ при электронномикроскопическом исследовании [13, 14].

Зависимость же $T_{пл}$ от M для фракций полиэтилена низкой плотности (ПЭ_{нп}) не изучена. В этой работе сделана попытка выяснить, как изменяется $T_{пл}$ и надмолекулярная структура фракций ПЭ_{нп} и сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) с ростом M .

Исследовали образцы промышленного ПЭ_{нп}, полученные в различных технологических условиях: отечественного (ПЭ_{нп}¹, индекс расплава 2 г/10 мин), импортного (ПЭ_{нп}² марки алкатен, индекс расплава 2 г/10 мин) и СЭВА (индекс расплава 1,5 г/10 мин), содержащего 2,8 мол. % винилацетата (индекс расплава 1,5 г/10 мин).

Фракционирование проводили методом дробного растворения при 127° в смесях ксиолов — этилцеллозольв. M фракций ПЭ_{нп} определяли вискозиметрическим методом. Для фракций СЭВА была определена характеристическая вязкость растворов в декалине при 100°. С увеличением порядкового номера фракций их средний M закономерно возрастал. При этом по составу фракции СЭВА были практически одинаковыми: содержание винилацетата (по данным элементарного анализа) колебалось в пределах 0,2 мол. %.

Каждый полимер и несколько его фракций с различным M были исследованы методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Все образцы исследовали в диапазоне 20—200° в строго одинаковых условиях. Кривые ДТА записывали высокочувствительным двухкоординатным потенциометром оригинальной конструкции непосредственно в координатах $T - \Delta T$ (термопары 0,1 мм погружали в полимер).

На кривых ДТА исследованных фракций ПЭ²_{нп} (рис. 1) пики кристаллизации выражены очень четко, и каждому пику соответствует узкий диапазон температур. Начало плавления более размыто из-за разной теплопроводности образцов. Все кривые ДТА полностью воспроизводились при повторных циклах нагрева и охлаждения. Различия в положении вершин пики по шкале T не превышали при этом 0,5°.

Согласно общепринятым представлениям [15], за $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кр}}$ были приняты температуры, отвечающие вершинам соответствующих пиков. Данные ДТА для ПЭ_{нп} и СЭВА приведены в таблице, из которой видно, что с увеличением M $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кр}}$ фракций последовательно уменьшаются.

Полученные данные по ДТА фракционированных полимеров позволяют предположить, что отклонения в $T_{\text{пл}}$ от теоретических расчетов, вероятно, связаны со структурными особенностями отдельных фракций. С этой целью было проведено электронномикроскопическое исследование различных фракций ПЭ_{нп} и СЭВА. Изучали как тонкие пленки полимера, полученные из разбавленных растворов, так и реплики, снятые с порошков, $T_{\text{пл}}$ которых непосредственно измеряли методом ДТА.

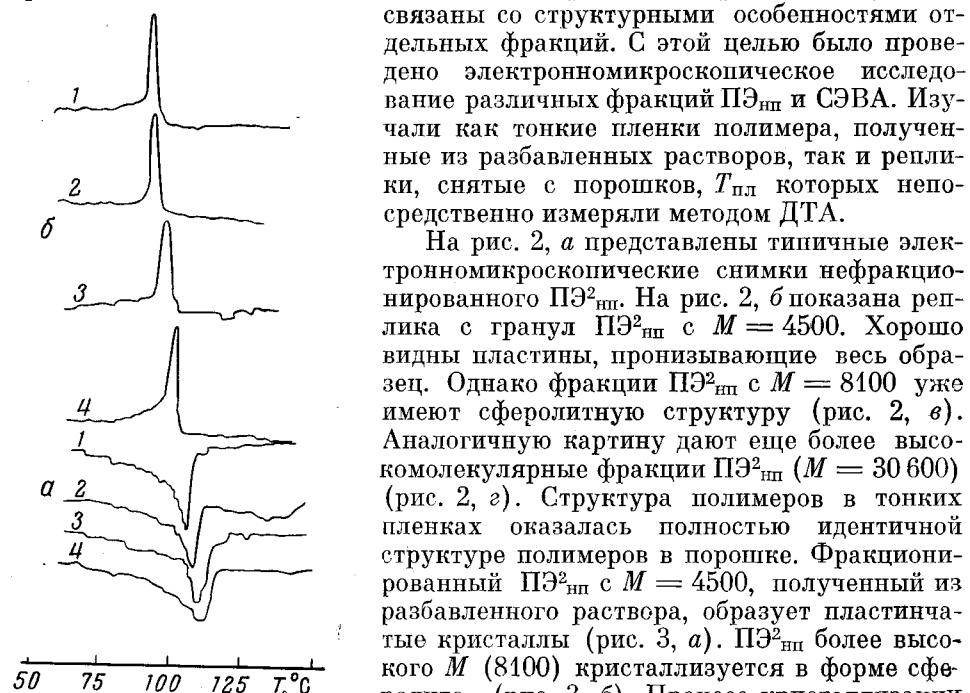


Рис. 1. Кривые ДТА для фракций ПЭ²_{нп} с молекулярным весом:

1 — 30600; 2 — 11700; 3 — 8100;
4 — 4500; а — плавление;
б — кристаллизация

На рис. 2, а представлены типичные электронномикроскопические снимки нефракционированного ПЭ²_{нп}. На рис. 2, б показана реплика с гранулами ПЭ²_{нп} с $M = 4500$. Хорошо видны пластины, пронизывающие весь образец. Однако фракции ПЭ²_{нп} с $M = 8100$ уже имеют сферолитную структуру (рис. 2, в). Аналогичную картину дают еще более высокомолекулярные фракции ПЭ²_{нп} ($M = 30\,600$) (рис. 2, г). Структура полимеров в тонких пленках оказалась полностью идентичной структуре полимеров в порошке. Фракционированный ПЭ²_{нп} с $M = 4500$, полученный из разбавленного раствора, образует пластинчатые кристаллы (рис. 3, а). ПЭ²_{нп} более высокого M (8100) кристаллизуется в форме сферолитов (рис. 3, б). Процесс кристаллизации ПЭ¹_{нп} протекает с теми же закономерностями. Низкомолекулярные фракции легко кристаллизуются в виде пластинчатых кристаллов (рис. 3, в); в высокомолекулярных фракциях возникают только сферолиты (рис. 3, г). Аналогично кристаллизуется и СЭВА.

Таким образом, как следует из вышесмотренного, с увеличением M фракций ПЭ_{нп}, а также СЭВА их $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кр}}$ последовательно уменьшаются. Учитывая также данные, полученные другими авторами [9, 10], можно полагать, что с увеличением M $T_{\text{пл}}$ фрак-

Зависимость температуры плавления фракций полиэтилена низкой плотности (ПЭ_{нп}) и сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) от их молекулярного веса

Полимер	Мол. вес или характеристическая вязкость фракций	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	Полимер	Мол. вес или характеристическая вязкость фракций	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$
ПЭ _{нп} ¹	18800	110	97	Фракция ПЭ ² _{нп}	4500	112	100,5
Фракция ПЭ ¹ _{нп}	3600	112	102	То же	8100	110	94,5
То же	7000	111,5	98	»	11700	108	92
»	16000	108	96	»	30600	106	92
»	34600	107	95	СЭВА	1,02	99	85
ПЭ ² _{нп}	19700	109	95	Фракция СЭВА	0,37	100	87
					»	1,66	98
							84

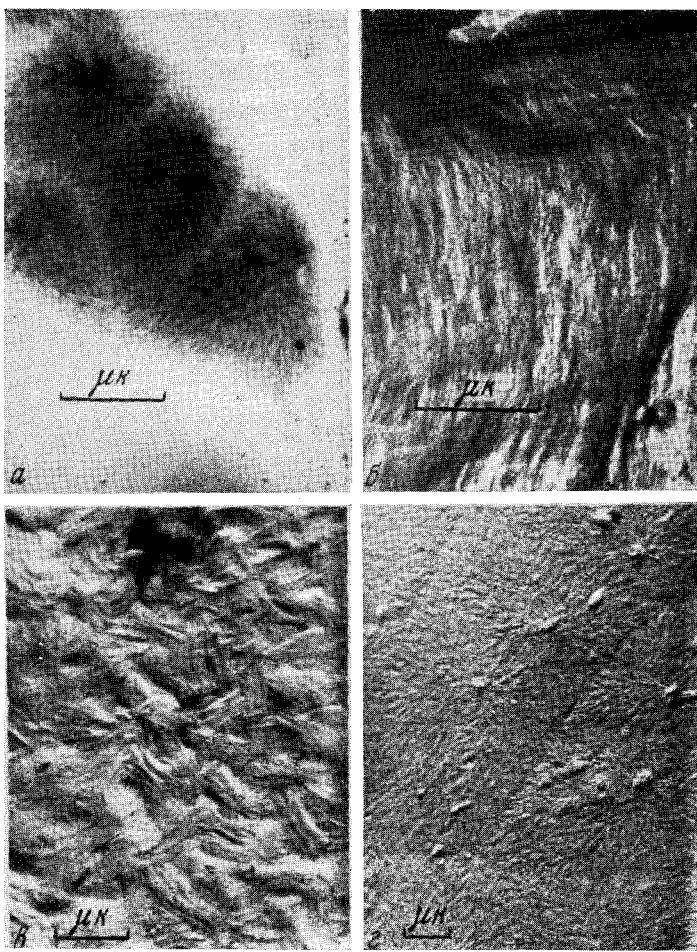


Рис. 2. Электронномикроскопические фотографии ПЭ²_{нп}.

а — нефракционированный полимер; *б* — реплика с гранул
ПЭ²_{нп}, $M = 4500$; *в* — то же, $M = 8100$; *г* — то же, $M = 30\,600$

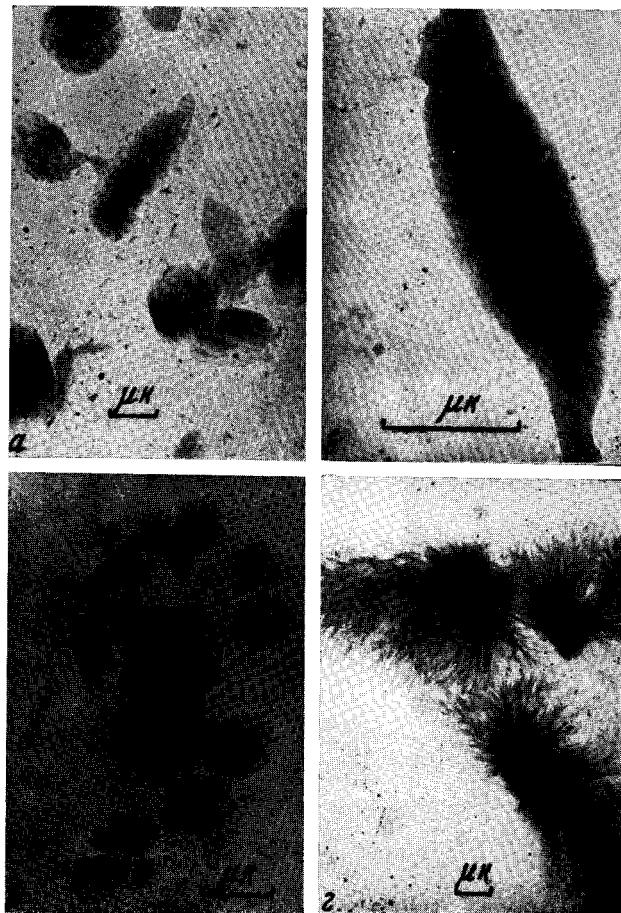


Рис. 3. Электронномикроскопические фотографии фракций ПЭ_{пп}² и ПЭ_{пп}¹, закристаллизованные из раствора:
 а, б — ПЭ_{пп}², мол. вес 4500 (а) и 8100 (б); в, г — ПЭ_{пп}¹,
 мол. вес 4300 (в) и 36 600 (г)

ций ПЭ различных марок, а также его модификаций проходит через хорошо выраженный максимум*. Максимум может смещаться по температурной шкале в зависимости от марки ПЭ. Природу этого максимума в значительной мере помогают понять электронномикроскопические снимки фракций. Низкомолекулярные фракции как ПЭ_{нп}, так и СЭВА состояли из хорошо выраженных пластинчатых кристаллов; однако с увеличением M возникают сферолиты.

Для исследованных образцов уменьшение $T_{пл}$ фракций совпадает с появлением сферолитной надмолекулярной структуры. Как следует из литературных данных [13, 14], электронномикроскопическая картина фракций ПЭ_{вп} также изменяется как раз в области тех M , где имеет место максимум $T_{пл}$.

Поскольку $T_{пл}$ коррелирует с d кристаллизующихся полимеров, можно с достаточным основанием предположить, что как $T_{пл}$, так и d высокомолекулярных углеводородов связаны не только с M , но в значительной мере также и с надмолекулярной структурой. Увеличение длины молекул до определенных значений благоприятствует образованию сферолитной структуры, которая по сравнению с пластинчатыми кристаллами более «рыхлая», имеет меньшую d , больший избыток поверхностной свободной энергии и потому более низкие $T_{пл}$ и $T_{кр}$. Следует отметить, что при определенных условиях кристаллизации можно получить пластинчатые монокристаллы ПЭ_{вп} с высокими значениями M . Вероятно, блок-полимер такой структуры будет иметь $T_{пл}$ более близкую к теоретической, чем блок полимера того же M , имеющий сферолитную структуру, что и явится предметом дальнейшего исследования.

Выводы

1. Температура плавления с увеличением молекулярного веса фракций углеводородов парафинового ряда проходит через максимум.

2. В области молекулярных весов, соответствующих максимуму температуры плавления, происходит изменение надмолекулярной структуры фракций, что показано методом электронной микроскопии.

3. Температура плавления и плотность высокомолекулярных углеводородов связана, по-видимому, не только с молекулярным весом, но в значительной мере и с надмолекулярной структурой образцов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
14 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, A. Vrij, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 3548, 1963.
2. J. Fatou, L. Mandelkern, J. Phys. Chem., **69**, 417, 1965.
3. А. Фаркаш, Физическая химия углеводородов, Гостоптехиздат, Л., 1957.
4. A. S. Kenyon, I. O. Salter, J. E. Kurr, D. R. Brown, J. Polymer Sci., **C8**, 205, 1965.
5. R. B. Richards, J. Appl. Chem., **1**, 370, 1951.
6. С. В. Баня, Полиэтилен и другие полиолефины, изд-во «Мир», 1964, стр. 431.
7. S. W. Hawkins, H. Smith, J. Polymer Sci., **28**, 341, 1958.
8. M. G. Broadhurst, J. Chem. Phys., **36**, 2578, 1962.
9. L. Mandelkern, J. G. Fatou, R. Denison, J. Justin, J. Polymer Sci., **B3**, 803, 1965.
10. L. H. Tung, S. Buxser, J. Phys. Chem., **62**, 1530, 1958.
11. Ю. В. Мнюю, J. Phys. Chem. Solids, **24**, 631, 1963.
12. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946.
13. М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., **5**, 1704, 1963.
14. V. F. Holland, P. H. Lindenmeyer, J. Polymer Sci., **57**, 589, 1962.
15. B. Ke, J. Polymer Sci., **42**, 15, 1960.

* Во всех таких случаях максимум, очевидно, имеется и для $T_{кр}$.

EFFECT OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE
ON MELTING TEMPERATURE OF THE POLYMERS

*S. M. Samoilov, M. B. Konstantinopolskaya, Z. Ya. Berestneva,
V. A. Kargin*

S u m m a r y

By means of DTA it have been measured T_m of fractionated low density polyethylene samples of different trade marks. When increasing molecular weight of hydrocarbons of paraffine series the melting points come through maximum. By means of replica technique it has been shown that in the region of molecular weights corresponding to the maximum T_m there occurs change of supermolecular structure.