

УДК 541.64:577.391:536.63

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА  
И ПОЛИСТИРОЛА

*В. П. Савина, Б. А. Брикман, В. Д. Бондарев*

Изменение теплоемкости полиэтилена (ПЭ) и полистирола (ПС) в широком диапазоне температур рассматривалось неоднократно, например в работах [1—8]. Влиянию облучения на теплоемкость  $C_p$  этих полимеров уделено значительно меньшее внимание [2, 9—11], причем, как правило, приводимые результаты весьма противоречивы.

Целью данной работы явилось экспериментальное исследование зависимости величины  $C_p$  промышленного ПЭ и атактического ПС от температуры и поглощенной дозы в более широком температурном интервале и в диапазоне доз 0—5000  $Mrad$ .

Промышленный ПЭ низкой плотности ( $\rho = 0,918 \text{ г/см}^3$ ) облучали на  $\gamma$ -установке  $\text{Co}^{60}$  на воздухе при мощности дозы 2,7  $Mrad/\text{час}$  и при  $\sim 40^\circ$ . Образцы, изготовленные в виде шариков диаметром 26  $мм$  и весом  $\sim 9 \text{ г}$ , облучали до 200, 500, 1000, 3000 и 5000  $Mrad$ . Несколько образцов облучали в вакууме.

Образцы аморфного ПС облучали в реакторе в воздушной атмосфере при мощности дозы 13  $Mrad/\text{час}$  в том же интервале доз.

Для измерения  $C_p$  полимеров был использован адиабатный сферический калориметр, устройство которого показано на рис. 1. Рабочим телом 1 служит шарик из исследуемого полимера с навитым на поверхности калибровочным нагревателем. На внешней поверхности отполированной изнутри шаровой медной оболочки 2 уложен компенсационный нагреватель. Для лучшего поддержания адиабатных условий использовалась внешняя цилиндрическая оболочка 3 с термоизоляционным слоем 7. Адиабатные условия между рабочим телом и оболочкой 2 поддерживались с помощью термобатареи 5, состоящей из четырех термопар, между оболочками — из трех термопар 6. Образцы подвергали двукратному и более нагревам. Скорость нагрева во всех случаях составляла  $\sim 1 \text{ град/мин}$ . Погрешность измерений не превышала  $\pm 1\%$ . Проверка влияния скорости нагрева на величину  $C_p$  в интервале 0,2—1  $\text{град/мин}$  для ПС не показала заметного изменения  $C_p$ .

**Полиэтилен.** Для необлученного ПЭ эксперимент проводили с двумя образцами. Первый образец нагревали от комнатной температуры до плавления (образец потерял свою форму). Кривая температурной зависимости  $C_p$  (рис. 2, а, кривая 1) имеет плавный ход до  $70^\circ$ , после чего рост  $C_p$  существенно ускоряется, что свидетельствует о начале плавления кристаллической фазы. Точка плавления данного ПЭ соответствует  $110^\circ$ . В интервале температур  $110$ — $113^\circ$  наблюдается резкое уменьшение величины  $C_p$ , с последующим увеличением ее при  $120^\circ$  до значения, соответствующего комнатной температуре.

Второй образец сначала нагревали до  $90^\circ$  (экспериментальные точки показаны кружочками). Вторичный нагрев этого же образца после медленного охлаждения до комнатной температуры был проведен через 16 час. до  $130^\circ$  (кривая 3). До  $80^\circ$  ход  $C_p$  плавный и во всех трех случаях совпадает друг с другом. Координата пика плавления при втором нагреве второго образца смешена в сторону меньших температур на  $2^\circ$ . Перед пиком плавления наблюдается ступенька и резкое увеличение  $C_p$  в области  $95^\circ$ .

Образец, облученный до  $200 \text{ Mrad}$ , подвергали четырехкратному нагреву: до  $90, 100, 150$  и  $160^\circ$  (рис. 2, б). Для всех нагревов  $C_p$  монотонно возрастает до  $80^\circ$ . На кривых 2 и 3 обнаружилось уменьшение  $C_p$ , сменяющееся резким повышением. На кривой 3 резко выраженный основной пик плавления имеет координату  $108^\circ$ . Координата всплеска  $C_p$  на каждой последующей кривой совпадает с температурой окончания нагрева образца на каждой предыдущей кривой (температура разогрева обрат-

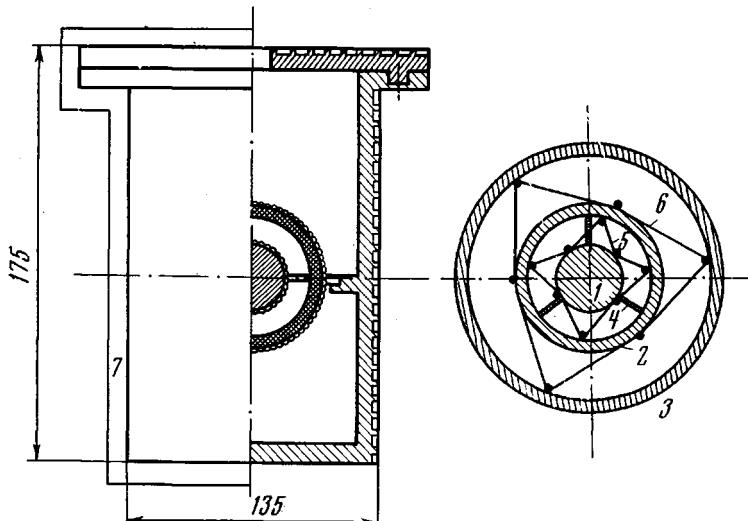


Рис. 1. Адиабатный калориметр (см. текст)

батывалась до момента отключения нагревателя в калориметре; после отключения температура образца в связи с термической инерцией калориметра возрастила на  $2-3^\circ$ ). Такое явление имеет место до тех пор, пока процесс плавления не охватит все кристаллы. Множественность пиков на кривой  $C_p = f(T)$  для ПЭ наблюдалась также в работе [3]. Так как спицкий ПЭ сохраняет форму при высоких температурах, возможен новый нагрев образца до температуры плавления. Кривая 4 повторного нагрева до  $160^\circ$  имеет более плавный ход, чем кривая 3 первого нагрева. Максимум  $C_p$  смещен по координате в сторону меньших температур.

При дозе  $500 \text{ Mrad}$  (рис. 2, в) на кривой  $C_p = f(T)$  исчезает завал  $C_p$  при  $113^\circ$ . Как и в предыдущем случае максимум  $C_p$  при втором нагреве лежит ниже, чем при первом, и смещен в сторону меньших температур.

Температурные зависимости  $C_p$  для доз  $1000 < D < 5000 \text{ Mrad}$  (рис. 2, г) показывают, что с увеличением поглощенной дозы пики плавления заметно уменьшаются: при  $3000 \text{ Mrad}$  пик размыт, при  $5000 \text{ Mrad}$  — исчезает, а величина  $C_p$  возрастает в диапазоне температур  $30-70^\circ$  на  $12\%$  и далее вплоть до  $140^\circ$  практически не меняется.

Измерения, проведенные с образцами, облученными до  $200$  и  $600 \text{ Mrad}$  в вакууме, показали, что окисленная верхняя пленка заметного влияния на  $C_p$  ПЭ не оказывает.

ПЭ относится к частично кристаллическим полимерам. Исходной моделью для изучения тепловых свойств служит двухфазная модель.

Ход кривой  $C_p$  показывает, что процесс плавления захватывает температурный интервал  $\sim 80-113^\circ$ , что говорит о наличии, во-первых, различных по размеру кристаллических образований, каждое из которых характеризуется своей температурой плавления; во-вторых, аморфной фазы. Возможно, на расширение температурного интервала плавления оказывает влияние также эффект «пограничного плавления», обсуждавшийся в [12].

Характер процесса плавления определяется предысторией образца и осложняется тем, что на некоторой стадии плавления, когда температура образца достаточно высока и доля кристаллической фазы заметно уменьшается, по всей видимости, может вновь происходить частичная кристаллизация.

Так, на кривых  $C_p = f(T)$  для ПЭ, облученного до 200 Мрад, видно, что после  $70^\circ$  начался процесс плавления, и в то же время идет кристаллизация. Последний процесс некоторое время преобладает, идет выделение

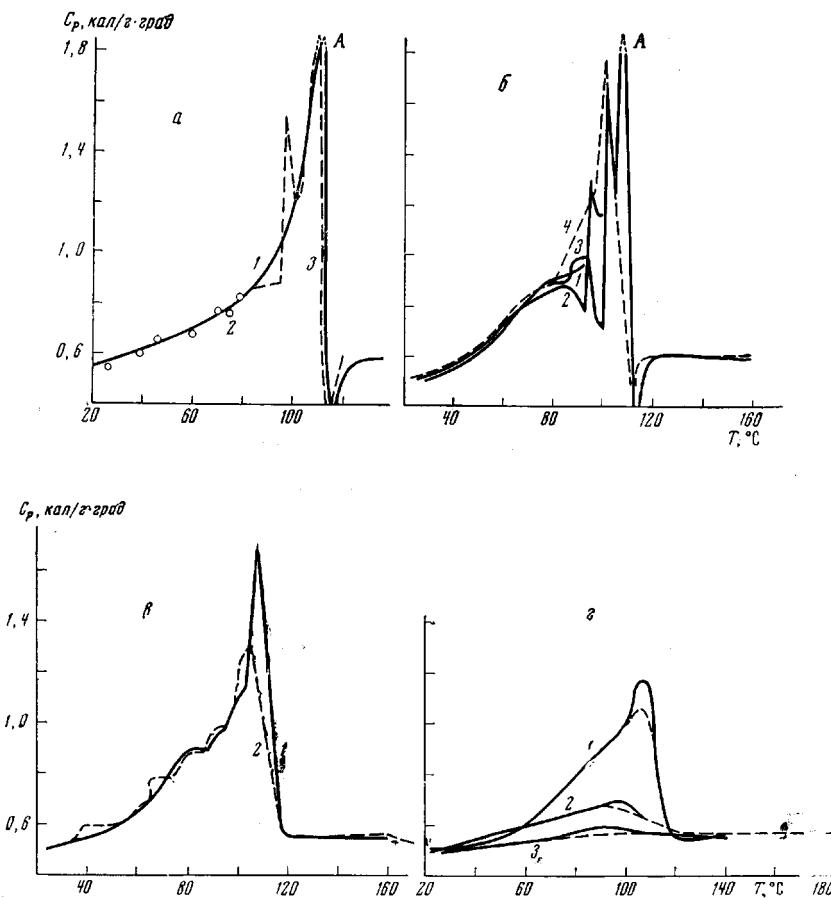


Рис. 2. Зависимость теплоемкости ПЭ от температуры:

*a* — необлученных образцов: 1 — нагрев первого образца, 2 — второй нагрев второго образца,  $A = 2,6 \text{ кал/г·град}$ ; *б* — образца, облученного до 200 Мрад: 1 — нагрев до  $90^\circ$ , 2 —  $100^\circ$ , 3 —  $150^\circ$ , 4 —  $160^\circ$ ,  $A = 2,6 \text{ кал/г·град}$ ; *в* — образца, облученного до 500 Мрад: 1 — первый, 2 — второй нагрев; *г* — образца, облученного до 1000 (1), 3000 (2) и 5000 Мрад (3); сплошные кривые — первый; пунктир — второй нагрев

ние тепла: ему на кривой соответствует провал. Затем процесс плавления захватывает все кристаллы ( $C_p$  скачком возрастает). Подобное явление наблюдал Ричардсон [13] при изучении термодинамического поведения монокристаллов ПЭ. Об этом же свидетельствует ступенчатый характер изменения  $C_p$ , показанный на рис. 2, *в*.

Характерное для всех образцов понижение температуры плавления (смещение координаты максимума  $C_p$  в сторону меньших температур и уменьшение максимального значения  $C_p$ ) при вторичных нагревах может быть следствием уменьшения размеров кристаллов вновь закристаллизованного после отжига (первый нагрев до  $140^\circ$ ) ПЭ.

На рис. 3 представлена зависимость  $C_p$  от поглощенной дозы, параметром служит температура. В качестве верхнего предела выбрана темпера-

тура  $80^\circ$ , поскольку при больших температурах поперечное сечение кристаллов  $C_p = f(T)$  не имеет представительного характера.

Из рисунка видно, что для  $30, 40$  и  $50^\circ$  наблюдается спад  $C_p$  до  $5000$  Мрад. В процессе облучения происходит образование спивок, уменьшение кристалличности, деструкция.

Известно, что  $C_p$  аморфной фазы выше, чем кристаллической [4], т. е. с уменьшением кристалличности теплоемкость должна возрастать. При спшивании ПЭ, в основном в аморфной фазе, увеличение жесткости систем

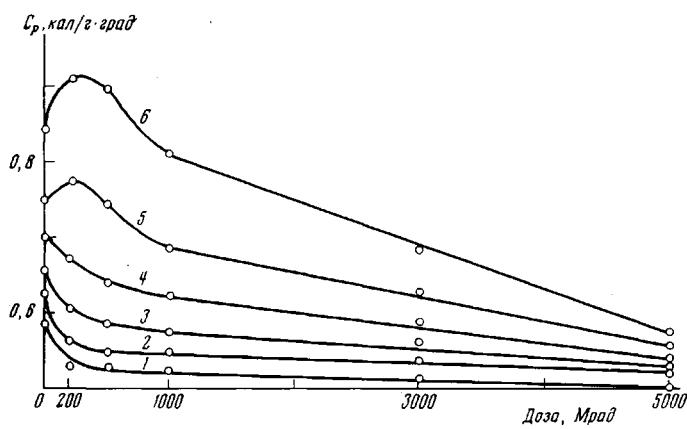


Рис. 3. Зависимость теплоемкости ПЭ от поглощенной дозы при  $30$  (1),  $40$  (2),  $50$  (3),  $60$  (4),  $70$  (5) и  $80^\circ$  (6)

мы приводит к снижению теплоемкости. В данном интервале поглощенных доз над всеми процессами превалирует образование спивок, кристалличность же меняется мало. При  $60^\circ$  идет сглаживание хода  $C_p$  за счет аморфизации ПЭ: эффект падения теплоемкости за счет образования спивок компенсируется уменьшением кристалличности.

Начиная с  $70^\circ$  и выше в интервале доз  $0$ — $200$  Мрад наблюдается подъем  $C_p$ . Вероятно, начавшийся процесс плавления резко увеличивает весовую долю аморфной фазы, повышенная температура делает молекулу более подвижной. Быстрый процесс уменьшения кристалличности превосходит процесс спшивания. При дозах больше  $200$  Мрад вновь образующиеся спивки уменьшают теплоемкость.

Изменение скорости уменьшения  $C_p$  с дозой ( $D > 1000$  Мрад) при повышении температуры объясняется, по нашему мнению, усилением влияния спивок с ростом температуры.

**Полистирол.** Образец необлученного ПС нагревали до  $74, 155$  и  $200^\circ$ . После каждого нагрева образец медленно охлаждали. Кривые температурной зависимости  $C_p$  представлены на рис. 4, a. Изменение  $C_p$  на участке до  $80^\circ$  носит плавный характер и результаты первого и второго нагревов совпадают. Максимум величины  $C_p$  в зоне стеклования при нагреве до  $155^\circ$  составляет  $0,455$  кал/г·град. Третий нагрев несколько снизил этот максимум и сместил его координату. При  $95^\circ$  величины  $C_p$  на обеих кривых одинаковы.

Другая серия измерений была проведена со вторым образцом, который подвергался четырехкратному нагреву: до  $105$ , дважды до  $120^\circ$  и до плавления. Максимумы величины  $C_p$  трех первых нагревов совпадают, четвертого — снижен.

Эти изменения теплоемкости обязаны либо предварительному длительному нагреву (до  $155^\circ$  в первой серии), либо повторному нагреванию выше температуры стеклования  $T_c$  ПС ( $105^\circ$ , дважды до  $120^\circ$  во второй серии).

$T_c$  для данного ПС равна  $87^\circ$  (под  $T_c$  подразумевается средняя температура интервала стеклования). Изменение величины  $C_p$  в зоне стекловав-

ния для всех измерений составило  $\sim 0,1$  кал/г·град. Скорость изменения  $C_p$  с температурой на участке кривой 30–80° равна  $\sim 0,001$  кал/г·град<sup>2</sup>.

На рис. 4, б показаны кривые  $C_p = f(T)$  для образца, облученного до 250 Мрад. Образец подвергали трехкратному нагреву: до 70, 145 и 190°. На кривой 2 в зоне стеклования не обнаружен максимум  $C_p$ , характерный для необлученного ПС; резко выраженный максимум появляется при 142°.

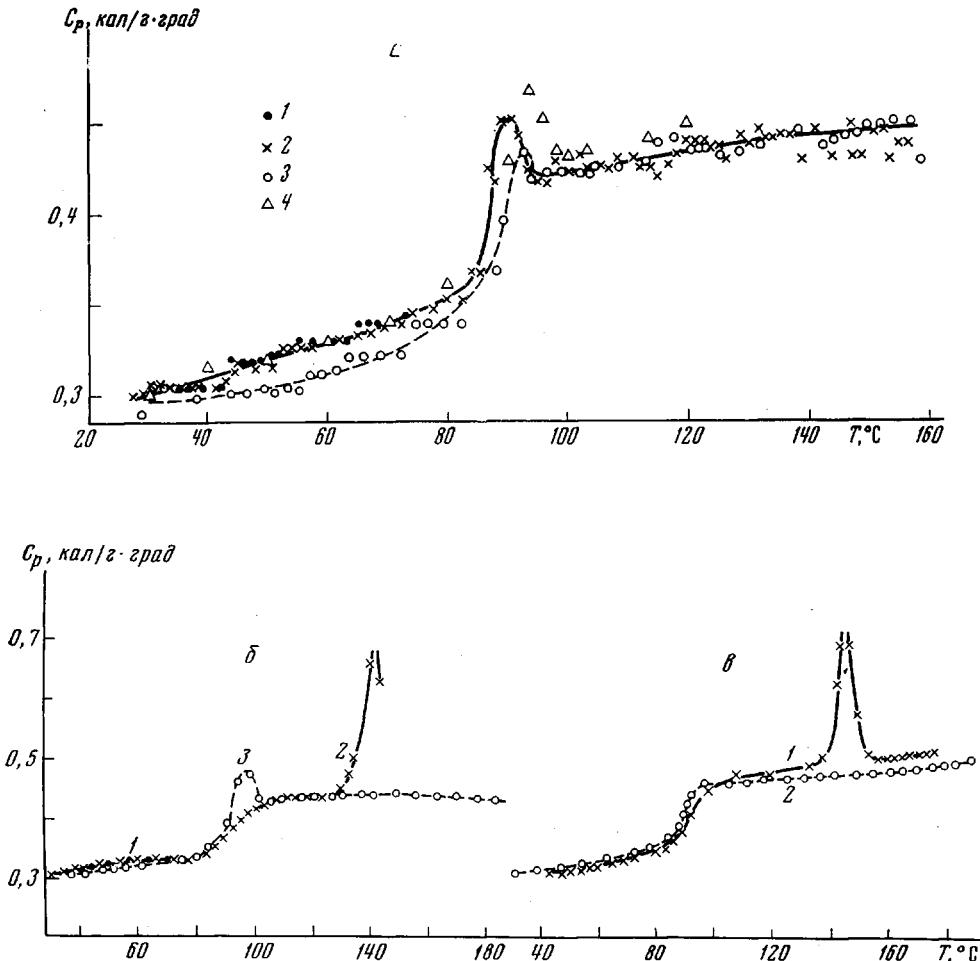


Рис. 4. Зависимость теплоемкости ПС от температуры:

а — необлученного образца: 1 — первый, 2 — второй, 3 — третий нагрев, 4 — данные работы [5]; б — образца, облученного до 250 Мрад: 1 — нагрев до 70, 2 — 145, 3 — 190°; в — образца, облученного до 440 Мрад: 1 — нагрев до 172, 2 — 210°

Проведение третьего нагрева дало на кривой  $C_p = f(T)$  увеличение  $C_p$  в интервале стеклования и исчезновение высокотемпературного пика,  $T_c$  93°.

ПС, облученный до 440 Мрад, нагревали дважды (рис. 4, в). Из рисунка видно, что координата высокотемпературного пика смешена в сторону высоких температур на 2° по сравнению с дозой 250 Мрад. Вторичный нагрев, как и в предыдущем случае, снимает пик,  $T_c$  90°.

Изучение температурной зависимости  $C_p$  образцов, облученных до 1000, 2100, 2700 и 5000 Мрад, показало, что координата высокотемпературного пика смещается в сторону высоких температур. Наблюдается ранее отмеченная закономерность — вторичный нагрев снимает высокотемпературный пик.

Результаты измерений приведены ниже.

Доза, Mrad	0	250	440	1000	2100	2700	5000
$T_p$ , °C	—	142	144	148	174	178	192
$T_c$ , °C	87	93	90	97	94	97	102

Для данного необлученного ПС ход кривой температурной зависимости  $C_p$  совпадает с результатами измерения теплоемкости атактического ПС в работе [5]. Имеются некоторые данные о наличии перехода в области 50° [14, 15] для атактического ПС. В наших экспериментах этот переход не был обнаружен. Судя по нашим данным возможно присутствие релаксационных участков при 70–80°. Как упоминалось выше, Бойер показал существование высокотемпературного перехода, происходящего при температуре выше  $T_c$ . Этот переход обнаружен различными физическими методами (дилатометрия, калориметрия, рентгенография и др.). Температура перехода  $T_p$  находится в интервале 115–225° в зависимости от молекулярного веса ПС. Появление этого перехода зависит от скорости нагрева. При медленных скоростях этот переход может сдвигаться в сторону  $T_c$  и перекрываться этим процессом.

Для исследуемого ПС этот переход не был обнаружен ввиду малой скорости нагрева (1 град/мин) так же, как и в [5] (10–15 град/час) и в [16] (1 град/мин).

На температурных кривых зависимости  $C_p$  облученных образцов ПС высокотемпературный пик появился при тех же скоростях нагрева, хотя в [8] указывалось на подавление этого перехода спшиванием для ряда полимеров. Вторичные нагревы облученных образцов эти переходы снимают.

Бойер объясняет наличие высокотемпературных переходов, в отличие от процесса стеклования, в котором участвуют полимерные сегменты, возможностью перемещения полимерной цепи, как единого целого, что обеспечивается при повышении температуры увеличением свободного объема и подвижности полимерных цепей с изменением положения их центра тяжести. Эту точку зрения он подкрепляет подавлением перехода при спшивании полимера на примере натурального каучука и полибутадиена. Наши результаты противоречат данным Бойера и ставят под сомнение его объяснения. Появление высокотемпературных переходов в облученном полистироле, возможно, объясняется разрушением относительно плотных, упорядоченных областей, образовавшихся при облучении. Размеры таких областей возрастают с увеличением дозы, что, по аналогии с плавлением кристаллов различных размеров, вызывает увеличение температуры перехода. При медленном охлаждении образцов эти области не восстанавливаются, что приводит к исчезновению переходов при повторных нагревах.

Как показали наши результаты, теплоемкость ПС, по крайней мере до 80°, практически не зависит от поглощенной дозы (дисперсия значений теплоемкости при вероятности 95% составляет 0,7% при 30° и 1,8% при 80°).

Приносим большую благодарность С. Э. Вайсбергу за ценные советы и обсуждение результатов.

### Выводы

1. Теплоемкость полиэтилена зависит от облучения. При невысоких температурах (30–50°) теплоемкость уменьшается с увеличением дозы вплоть до 5000 Mrad. При повышенных температурах (70–80°) теплоемкость проходит через максимум в области 200 Mrad, а затем падает с увеличением дозы. Пики плавления кристаллов на температурной кривой теплоемкости с ростом дозы сглаживаются, а при больших дозах исчезают. Процесс плавления захватывает температурный интервал 80–113°, что говорит о наличии различных кристаллических структур, каждая из которых характеризуется своей температурой плавления. Характер процесса

плавления определяется предысторией образца. Облучение образцов в вакууме не приводит к заметному изменению теплоемкости облученного полиэтилена.

2. В диапазоне поглощенных доз от 0 до 5000 *Mrad* влияние облучения на теплоемкость полистирола практически отсутствует. Облучение полистирола приводит к появлению высокотемпературных переходов в диапазоне температур 142—192°. Координата перехода смещается с увеличением дозы. Повторный нагрев приводит к снятию высокотемпературных переходов.

Научно-исследовательский  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
21 X 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Шифрина, Полиэтилен, Госхимиздат, 1961.
2. M. Dole, W. H. Howard, J. Phys. Chem., **61**, 137, 1957.
3. Von H. Wilski, Kolloid-Z., **210**, 37, 1966.
4. B. Wunderlich, J. Chem. Phys., **37**, 1207, 1962.
5. F. E. Karasz, H. E. Bair, J. M. O'Reilly, J. Phys. Chem., **69**, 2657, 1965.
6. Ю. А. Шаронов, М. В. Волькенштейн, Физика твердого тела, **5**, 590, 1963.
7. Ю. А. Шаронов, М. В. Волькенштейн, Физика твердого тела, **6**, 1270, 1964.
8. R. F. Boyer, Polymer Preprints, **6**, 721, 1965.
9. W. Reese, P. J. Higgins, G. W. Rostine, J. Appl. Phys., **39**, 1800, 1968.
10. А. В. Самойлов, Пласт. массы, 1967, № 5, 14.
11. А. К. Абасзаде, М. М. Меликзаде, А. Б. Баширов, Азерб. нефт. хоз-во, **4**, 35, 1966.
12. Von E. W. Fischer, Kolloid-Z., **218**, 97, 1967.
13. M. J. Richardson, Trans. Faraday Soc., **61**, 1876, 1965.
14. Von G. Goldbach, G. Rehage, Kolloid-Z., **216**, 56, 1967.
15. B. Wunderlich, P. M. Bodily, J. Appl. Phys., **35**, 103, 1964.
16. Ismat Abu-Isa, M. Dole, J. Phys. Chem., **69**, 2668, 1965.

---

## EFFECT OF RADIATION ON THE SPECIFIC HEATS OF POLYETHYLENE AND POLYSTYRENE

*V. P. Savina, B. A. Briskman, V. D. Bondarev*

### Summary

The effect of the absorbed radiation dose on the specific heats of high-pressure polyethylene (PE) and amorphous polystyrene (PS) has been studied in the dose range 0—5000 Mrad and the temperature range 30—160° for PE and 30—200° for PS. The specific heat of PE decreases with the dose increase at low temperatures (30—50°) and passes through a maximum (at about 200 Mrad) at high temperatures (70—80°). In the case of PS no dependence of the specific heat on the dose has been found. The specific heat vs temperature plot shows sharp peaks in the range 142—192°, which disappeared after heat treatment.

---