

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1973

УДК 541.64:539.2

## ОБЪЕМНОЕ РАСПИРЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Барченев Г. М., Ремизова А. А., Кулешов И. В.,  
Мартынов М. А.

Из экспериментальных данных по объемному расширению полиэтилена различной степени кристалличности в интервале температур  $-100-200^{\circ}$  было установлено, что температуры плавления и стеклования, температурный интервал между ними, ширина температурного интервала плавления и скачок объема при плавлении зависят от степени кристалличности материала и разветвленности молекул.

Кристаллизующиеся высокомолекулярные соединения не имеют резко выраженной температуры плавления, как это наблюдается у низкомолекулярных веществ, и плавятся в некотором температурном интервале. Интервал плавления обусловлен, во-первых, так называемыми факторами «разупорядочения»: молекулярно-весовым распределением, примесями, спивками, концевыми группами и т. п. Во-вторых, появление интервала плавления обусловлено факторами «размытия»: сложными внутренними напряжениями, легко возникающими в разнообразных структурах кристаллических полимеров, слабой стереорегулярностью полимерных молекул и т. п. [1].

Общепринято, что в кристаллическом полимере имеются как типично кристаллические области, так и области некристаллические. При охлаждении такие полимеры проходят область кристаллизации и область стеклования. Температура стеклования  $T_c$  и неравновесная температура кристаллизации зависят не только от кинетических факторов, но в значительной степени от надмолекулярной структуры некристаллической части и ее доли в полимере.

$T_c$  и температура плавления  $T_{pl}$ , а также характер превращений можно изучить при наблюдении любого термодинамического свойства, чувствительного к структурным изменениям материала. Одной из структурно-чувствительных термодинамических характеристик является удельный объем  $v$ .

Цель исследования — выяснение характера и количественных соотношений между  $T_c$ ,  $T_{pl}$ , интервалами превращений и расстоянием между  $T_c$  и  $T_{pl}$  в зависимости от степени кристалличности  $\alpha$  и разветвленности молекул.

В работе изучено объемное расширение полиэтилена (ПЭ) различной  $\alpha$  в зависимости от температуры в интервале  $-100-200^{\circ}$ .

Для исследования использовали индикаторный объемный дилатометр, описанный в работе [2], и термоблок с программным регулированием температуры оригинальной конструкции. Изменение температуры проводили скачкообразно с последующим терmostатированием в течение времени, необходимого для установления квазивесенного состояния. Колебания температуры в термоблоке составляли  $0,1^{\circ}$ . Ошибка в определении объема  $(1-5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ .

В работе использовали полизтилен высокого давления (ПЭВД) с  $\alpha=36$  и  $43\%$  и линейный полизтилен низкого давления (ПЭНД) с  $\alpha=64\%$  ( $\alpha$  определяли рентгеновским методом, подробно изложенным в [3, 4]). Съемку дифракционных кривых проводили на рентгеновской установке УРС-50ИМ, используя  $\text{Cu } K\alpha$ -излучение. Ошибка в определении составляла  $\pm 2$  абс.%. При нагревании изменение  $\alpha$  не регистрировали. Так как все образцы испытывали при одинаковых режимах, то предполагалось, что возможное изменение  $\alpha$  в процессе опыта не влияло на различия кривых отдельных образцов.

На рис. 1 представлена зависимость  $v$  от температуры для ПЭНД, на котором отчетливо видны области стеклования ( $-66^\circ$ ) и плавления ( $126^\circ$ ).

На кривых объем — температура (рис. 2, а) в области стеклования наблюдается излом. Переход можно условно характеризовать некоторой  $T_c$ , которая определяется по пересечению линейных отрезков, являющихся касательными к кривой изменения  $v$ . Рисунок иллюстрирует зависимость  $T_c$  от  $\alpha$  образцов.

Из рис. 2, б видно, что во всех случаях плавление происходит в интервале температур. Начало плавления изображается плавным изгибом кривой (отклонением от линейной зависимости), конец плавления — довольно резким изломом. При определении  $T_{пл}$  мы пользовались значением температуры, соответствующим резкому излому кривой плавления. Температурный интервал плавления мы определяли как разницу между температурами, соответствующими резкому излому кривой плавления, и началом плавного изгиба той же кривой. Скачки объема, сопровождающие плавление, определяли как разницу между ординатой, соответствующей точке плавления, и ординатой, соответствующей началу плавления ПЭ. Из рисунка следует, что

$T_{пл}$ , ширина температурного интервала плавления, а также скачок  $v$  при плавлении зависят от  $\alpha$  образцов. Полученные зависимости представлены графически на рис. 3, 4 и сведены в таблицу.

Из рис. 3 видно, что скачки  $v$  при плавлении сильно зависят от  $\alpha$ : с увеличением  $\alpha$  увеличивается и скачок  $v$ . Как и следовало ожидать,

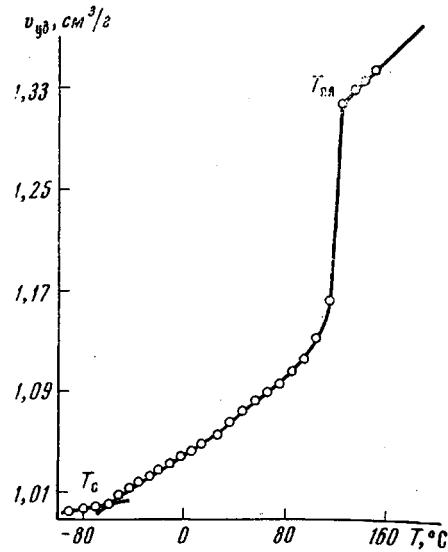


Рис. 1. Зависимость  $v$  от температуры для линейного ПЭ ( $\alpha=64\%$ )

#### Некоторые физические характеристики ПЭ

Вещество	Разветвленность	$\alpha, \%$	Плотность, $g/cm^3$	$T_c, ^\circ C$	$T_{пл}, ^\circ C$	Скачок при плавлении, $cm^3/g$	Интервал плавления, $^\circ C$	Интервал между $T_{пл}$ и $T_c$
ПЭВД	Разветвленный	36	0,9180	-41	106	0,0836	44	147
		43	0,9233	-53	117	0,0999	41	170
ПЭНД	Линейный	64	0,9510	-66	126	0,1909	26	192

с увеличением  $\alpha$  уменьшается температурный интервал плавления, свидетельствующий о более резко выраженным фазовом переходе первого рода.

Из рис. 4 следует, что с увеличением  $\alpha$   $T_{пл}$  повышается,  $T_c$  понижается. Интервал между  $T_c$  и  $T_{пл}$  также не остается постоянным: с увеличением  $\alpha$  этот интервал увеличивается.

Из наших данных следует, что наибольшая  $T_{пл}$  соответствует более высокой  $\alpha$ , а следовательно, более упорядоченной структуре. Наши данные согласуются с работами [5—7]. Из работы [8] следует, что  $T_{пл}$  существенно зависит от разветвленности образцов и степени упорядоченности их структуры.

По нашим данным, самый узкий интервал плавления имеет ПЭНД с  $\alpha=64\%$  (рис. 3). Это объясняется тем, что его структура достаточно упорядочена и отсутствует такой фактор размытия, как разветвленность. Поэтому плавление такого образца происходит резко и в узком интервале температур. Это позволяет сделать вывод о том, что плавление ПЭ малой степени кристалличности является фазовым переходом первого рода с процессом разупорядочения и факторами размытия.

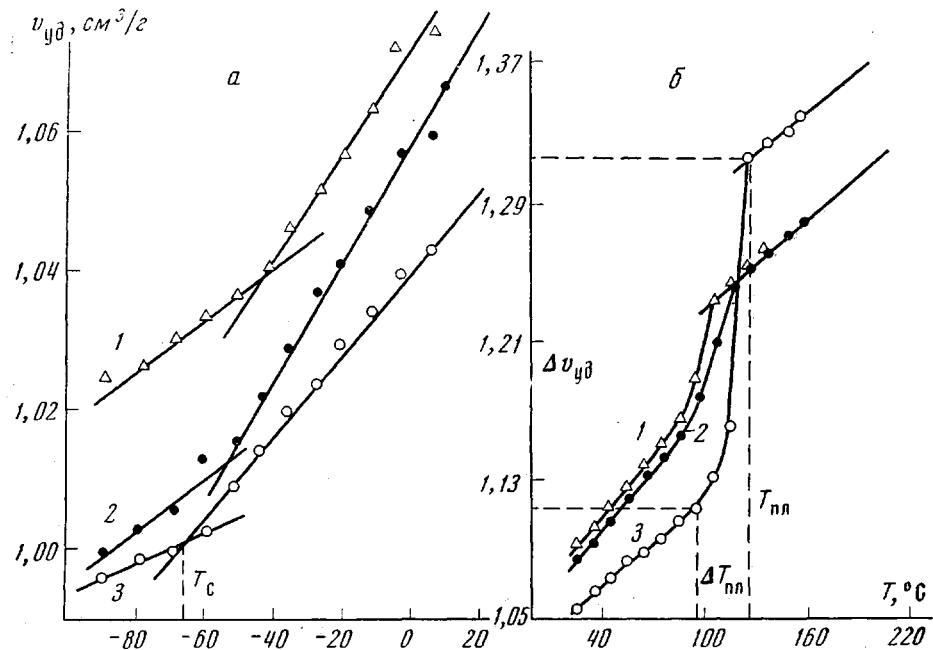


Рис. 2. Зависимость  $v$  от температуры для образцов разветвленного (1, 2) и линейного (3) ПЭ в области стеклования (а) и плавления (б);  $\alpha=36$  (1), 43 (2) и 64% (3)

Скачок  $v$  при плавлении достигает наибольшего значения у образца ПЭНД с  $\alpha=64\%$  (рис. 3). С понижением  $\alpha$  скачок  $v$  становится меньше. Как видно из рисунка, различие скачков  $v$  при плавлении ПЭНД и ПЭВД происходит как за счет различия  $v$  твердой фазы (что связано с различной плотностью), так и за счет различия  $v$  жидкой фазы. Полученная зависимость может быть объяснена двумя причинами: во-первых, следует учесть, что образцы имеют различную разветвленность. В данном случае плавление соответствует тому, что полимерные молекулы в жидкой фазе получают дополнительные вращательные степени свободы. Однако в разветвленном ПЭ на эти степени свободы из-за разветвленности накладываются связи, которые затрудняют вращение полимерных молекул, что приводит к меньшему значению  $v$  в жидкой фазе, а следовательно, и к уменьшению скачка объема при плавлении. Во-вторых, в зависимости от  $\alpha$  наблюдается изменение  $T_{\text{пл}}$ . ПЭ, имеющий более упорядоченную структуру, имеет и более высокую  $T_{\text{пл}}$ . Если  $T_{\text{пл}}$  становится выше, то и равновесный  $v$  аморфной фазы при более высокой температуре будет иметь большее значение, что тоже может привести к увеличению скачка  $v$  в области плавления.

В кристаллических полимерах явление стеклования связывают с аморфными областями. Одно из первых исследований, задача которого состояла в определении температуры стеклования ПЭ, было выполнено дилатометрическим методом [9]. Авторы пришли к выводу, что  $T_c$  разветвленных образцов ПЭ составляет приблизительно  $-40^\circ$ . Впоследствии

$T_c$  определяли еще ряд исследователей [10–13], которые получили различные значения в пределах  $-20$  —  $-130^\circ$ . Определенные нами  $T_c$  укладываются в этот интервал (рис. 4). Обнаружено, что с возрастанием  $\alpha$   $T_c$  понижается.

В первом приближении можно предположить, что кристаллический полимер состоит из двух отдельных частей: некристаллической и кристаллической. Кристаллическая часть в процессе стеклования не участвует.

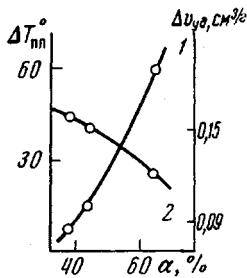


Рис. 3

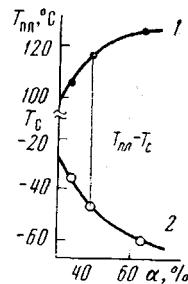


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скачка  $v$  (1) и температурного интервала плавления (2) от  $\alpha$  образцов ПЭ при плавлении

Рис. 4. Зависимость  $T_{\text{пл}}$  (1),  $T_c$  (2) и температурного интервала между ними от  $\alpha$  для образцов ПЭ

Следовательно, изменение  $T_c$  определяется лишь различием в надмолекулярной структуре некристаллической части. Увеличение доли кристаллической части приводит к «обеднению» некристаллической части упорядоченными областями и «обогащению» областями, состоящими из свободных квазинезависимых сегментов. Замораживание этого типа структур происходит при более низкой температуре, что и подтверждается экспериментом. Из этого также следует, что в образцах с различной  $\alpha$  кристаллические области не только занимают количественно различную долю образца, но сама некристаллическая часть имеет при этом иную надмолекулярную структуру, т. е. кристаллический полимер не представляет собой механической смеси аморфной и кристаллической фаз, а является единой системой, части которой взаимно влияют друг на друга, хотя термодинамические свойства этих частей в первом приближении могут проявляться независимо.

Для линейного и разветвленного ПЭ некристаллические части образцов отличаются разветвленностью полимерных молекул, из которых они построены. Наличие боковых ответвлений, как известно, ослабляет подвижность молекул. Ослабленное дополнительными связями вращение полимерных молекул разветвленного образца тормозится при более высокой температуре, что приводит к более высокой  $T_c$ . Таким образом может быть объяснено различие  $T_c$  линейного и разветвленного ПЭ.

Из экспериментальных данных (рис. 4) следует, что интервал между  $T_{\text{пл}}$  и  $T_c$  увеличивается с повышением  $\alpha$ , что обусловлено изменением  $T_c$  и  $T_{\text{пл}}$ , связанным, как было сказано выше, главным образом с различной разветвленностью ПЭ. Следовательно, ПЭ с более упорядоченной структурой может работать в более широком интервале температур, так как температурный интервал между плавлением и стеклованием определяет основные эксплуатационные свойства полимера.

Московский государственный  
педагогический институт  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
28 II 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, А. А. Ремизова, *Ж. физ. химии*, **31**, 2534, 1957.
2. Г. М. Бартенев, А. А. Ремизова, *Труды первого Всесоюзного симпозиума, Ленинград*, 1966, стр. 129.
3. P. H. Hermans, A. Weidinger, *Makromolek. Chem.*, **44—46**, 24, 1961.
4. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, *Рентгенография полимеров*, «Химия», 1972.
5. E. Jenckel, H. Wilsing, *Elektrochem. angew. phys. Chem.*, **53**, 4, 1949.
6. N. Bekkedahl, L. A. Wood, *J. Chem. Phys.*, **9**, 193, 1941.
7. O. B. Edgar, R. Hill, *J. Polymer Sci.*, **8**, 1, 1952.
8. F. P. Reding, *J. Polymer Sci.*, **32**, 487, 1958.
9. E. Hunter, W. G. Oakes, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 49, 1945.
10. E. A. Cole, D. R. Holmes, *J. Polymer Sci.*, **46**, 245, 1960.
11. M. L. Dannis, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 121, 1959.
12. F. Danusso, G. Moraglio, G. Talamini, *J. Polymer Sci.*, **21**, 139, 1956.
13. P. W. Jensen, *J. Polymer Sci.*, **28**, 635, 1958.