

УДК 541.64:536(6+7)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ, ТЕПЛОТЫ
ПЛАВЛЕНИЯ И СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА
МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ
КАЛОРИМЕТРИИ

*В. И. Селихова, Ю. А. Zubov, Н. Ф. Бакеев,
Г. П. Белов*

С помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2 изучено плавление образцов ПЭ различной молекулярной массы, степени разветвленности, термической истории и физического состояния (порошки, гранулы, неориентированные и ориентированные пленки) с широким набором значения плотностей ($0,909-0,998 \text{ г/см}^3$). Измерением температурного положения пика плавления, а также значения теплоты плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ при различных скоростях сканирования определены температуры плавления и $\Delta H_{\text{пл}}$ образцов при исключении эффекта рекристаллизации во время нагревания в калориметре. Получена линейная зависимость $\Delta H_{\text{пл}}$ от плотности образцов. $\Delta H_{\text{пл}}$ полностью кристаллического ПЭ с плотностью 1 г/см^3 составляет $70,3 \pm 1,5 \text{ кал/г}$. Экстраполяция $\Delta H_{\text{пл}}$ на нулевое значение дает плотность аморфного образца $0,877 \pm 0,002 \text{ г/см}^3$.

Вследствие того, что складчато-цепные кристаллы ПЭ, полученные кристаллизацией расплавов или растворов при значительных переохлаждениях, метастабильны и могут рекристаллизоваться во время экспериментов по плавлению, осложняется определение их действительной температуры $T_{\text{пл}}$ и теплоты плавления $\Delta H_{\text{пл}}$. Для определения $T_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$ широкое применение получил метод дифференциальной сканирующей калориметрии [1-12]. Благодаря возможности использования широкого интервала скоростей нагревания этот метод позволяет исключить влияние рекристаллизации на указанные термодинамические параметры. Поскольку скорости плавления и рекристаллизации связаны как со строением цепи, так и с надмолекулярной организацией, необходимо исследовать образцы ПЭ, отличающиеся по характеру и степени разветвленности цепи, термической и механической обработке.

Цель данной работы — анализ данных по плавлению образцов ПЭ различной молекулярной и надмолекулярной структуры и определение их $T_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{пл}}$ и степени кристалличности.

Для плавления использовали различные типы ПЭ (табл. 1) в виде порошка-полимеризата, срезов с гранул, изотропных и растянутых пленок толщиной 0,2-0,8 мм. Исходные неориентированные пленки получали прессованием порошков или гранул под давлением 50 кг/см^2 при $130-170^\circ$ (30 мин.) с последующим достаточно медленным ($\sim 2 \text{ град/мин}$) охлаждением расплава до комнатной температуры. Часть пленок отжигали в термостате в течение 1 часа при температурах на несколько градусов ниже $T_{\text{пл}}$ ($v_{\text{охл}} = 0,3-1 \text{ град/мин}$). Образцы, содержащие «кристаллы с выпрямленными цепями» (КВЦ) [13], получали отжигом пленок ПЭ низкого давления (ПЭНД) при давлении 7000 кг/см^2 и 262° (2 часа) в установке высокого давления [14]. Закаленные образцы готовили быстрым (меньше чем за 1 секунду) перенесением расплавленных пленок в воду со льдом. Ориентированные образцы получали растяжением исходных пленок толщиной 0,8 мм до степеней удлинения $\epsilon = 500$ и 1500% при 100° . Исходные пленки ПЭНД также облучали при 25° γ -лучами Co^{60} в откачанных стеклянных ампулах до доз 30 и 100 Мрад . Все пленки были

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики, способ получения, значения плотности, температуры плавления, теплоты плавления и степени кристалличности образцов ПЭ

Образец, №	Название образца	$\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	Число СН ₂ /1000 С	Способ получения	Толщина образца, мм	ρ , г/см ³	$\Delta H_{пл}$, кал/г	$T_{пл}$, °С	$\alpha_{\Delta H}$, %
1	ПЭВД	2,5	—	—	Гранулы	~0,2	0,910	19,7	107	28,2
2					Пленка исходная из расплава	0,2	0,914	20,9	107	28,8
3					Пленка закаленная из расплава	0,2	0,909	18,3	107	26,2
4					Пленка исходная, отжиг при 105°	0,2	0,917	21,4	108	29,3
5	ПЭНД	7	2-3	0,5	Пленка исходная из расплава	0,2	0,954	44,0	129	62,8
6					Порошок	—	0,969	52,0	134	74,3
7					Пленка исходная из расплава	0,2	0,957	46,0	132	65,7
8					То же	0,4	0,960	48,5	132	69,4
9					»	0,8	0,958	46,5	132	66,5
10					Пленка закаленная из расплава	0,2	0,935	33,7	128	47,1
11					Пленка исходная, отжиг при 131°	0,2	0,963	49,0	133	70,0
12					Пленка, отжиг при 262°, 7000 кГ/см ²	0,2	0,995	66,0	139	94,5
13					Пленка, $\epsilon=500\%$	0,3	0,954	44,0	132	62,8
14					» $\epsilon=1500\%$	0,2	0,966	51,0	135	72,9
15					$\epsilon=1500\%$, отжиг при 262°, 7000 кГ/см ²	0,2	0,997	68,0	140	97,0
16					Пленка исходная, облучена до дозы 30 Мрад	0,2	0,955	44,5	132	63,5
17	ПЭНД	>1000	2-3	0,5	То же, 100 Мрад	0,2	0,956	45,0	132	64,3
18					Пленка из расплава: исходная	0,2	0,928	28,0	129	40,0
19					закаленная	0,2	0,924	26,0	124	37,2
20					исходная	0,2	0,950	40,5	125	57,8
21					закаленная	0,2	0,938	35,0	123	50,0
22					исходная	0,2	0,952	44,0	126	62,8
23					закаленная	0,2	0,943	39,0	124	55,7
24					Пленка, $\epsilon=500\%$	0,35	0,955	45,0	126	64,3
25					» $\epsilon=1500\%$	0,2	0,962	50,5	128	72,2

* Образцы 20—25 имеют широкое ММР при большом содержании низкомолекулярной фракции.

прозрачны и не содержали видимых пустот. Плотности образцов измеряли при 25° в градиентных трубах толуол - С1 - бензол и ацетон - вода с точностью $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$.

Процесс плавления изучали с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2 при скоростях нагревания 0,4–50 град/мин. Для определения $T_{\text{пл}}$ использовали в основном малые навески (0,5–5 мг), а $\Delta H_{\text{пл}}$ рассчитывали при навесках 5–25 мг при $v=1,6\text{--}50 \text{ град/мин}$. Применение меньших v в этом случае было нецелесообразно ввиду большой ошибки измерений $\Delta H_{\text{пл}}$. Значения $\Delta H_{\text{пл}}$ были получены при сравнении площади под кривыми плавления ПЭ и индия. Максимальная ошибка в определении $\Delta H_{\text{пл}}$ составляла $\pm 1,5 \text{ кал/г}$. Температурная шкала при различных скоростях сканирования была прокалибрована по бензойной кислоте и индию, причем определяли температуру начала плавления $T_{\text{нач}}$ (по началу отклонения кривой плавления от линейной температурной зависимости) и $T_{\text{пл}}$ основной массы вещества $-T_{\text{пика}}$ (по пересечению двух касательных к сторонам пика плавления). Точность определения $T_{\text{пика}}$ составляла $\pm 1^\circ$, $T_{\text{нач}} = \pm 5^\circ$. Для исключения аппаратной инерционности и получения действительной $T_{\text{пл}}$ измеряли $T_{\text{пика}}$ при различных v и экстраполировали $T_{\text{пика}}$ в зависимости от $v^{1/2}$ на $v^{1/2}=0$ [8]. За действительную $\Delta H_{\text{пл}}$ образца принимали среднее значение из $\Delta H_{\text{пл}}$, полученных при таких v , когда нагревание не сопровождалось рекристаллизацией, т. е. не приводило к заметному возрастанию $\Delta H_{\text{пл}}$. Степень кристалличности образца по теплоте плавления $\alpha_{\Delta H}$ определяли сравнением измеренной $\Delta H_{\text{пл}}$ с теплотой плавления полностью кристаллического образца $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{кр}}$

$$\alpha_{\Delta H} = \Delta H_{\text{пл}} / \Delta H_{\text{пл}}^{\text{кр}},$$

где $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{кр}} = 70 \text{ кал/г}$.

Из рис. 1 видно, что $T_{\text{нач}}$ и $T_{\text{пика}}$ для индия линейно зависят от $v^{1/2}$ (за исключением $v=50 \text{ град/мин}$) и экстраполируются в одну точку $T_{\text{пл}} = 156,5^\circ$. Отклонение значений $T_{\text{пика}}$ и $T_{\text{нач}}$ от прямой при $v=50 \text{ град/мин}$ обусловлено большим термическим запаздыванием при используемом термосопротивлении калориметрической ячейки в ДСМ-2.

Высококристаллические пленки ПЭ с КВЦ показывают аналогичные линейные зависимости (рис. 2). Для разных навесок зависимости $T_{\text{пика}}$ от $v^{1/2}$ отличаются лишь наклоном. Экстраполяция значений $T_{\text{пика}}$ на $v^{1/2}=0$ дает $T_{\text{пл}} = 139^\circ$ для неориентированных пленок ПЭ с КВЦ и $140\text{--}141^\circ$ — для ориентированных, что согласуется с $T_{\text{пл}}$ аналогичных ориентированных образцов ПЭ с КВЦ, измеренной на установке ДТА [15].

Из-за существования интервала плавления в полимерах в противоположность резко плавящимся кристаллам индия $T_{\text{нач}}$ не совпадает с $T_{\text{пл}}$ и составляет 126° для пленок ПЭ с КВЦ. Прямолинейные зависимости $T_{\text{пика}}$ от $v^{1/2}$ для образцов ПЭ, отожженных под высоким давлением, свидетельствуют об отсутствии рекристаллизации во время сканирования в калориметре. Это заключение подтверждается неизменным значением $\Delta H_{\text{пл}}$ при различных v для этих образцов (табл. 2, образец 12).

Результаты по плавлению исходных прессованных из расплава пленок ПЭНД (рис. 3, кривая 3) свидетельствуют о повышении значения $T_{\text{пика}}$ и об отклонении от линейности в области небольших v , что связано с эффектом рекристаллизации, приводящим к увеличению $T_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$ (табл. 2, образец 7). $T_{\text{пл}}$ этого образца определяли экстраполяцией линейного участка на $v^{1/2}=0$. Истинное значение $\Delta H_{\text{пл}}$ получается при сканировании со скоростями 50–6,25 град/мин.

Эффект отжига при сканировании особенно проявляется в закаленных из расплава пленках ПЭНД. Для этих образцов значения $\Delta H_{\text{пл}}$, измеренные при высоких и низких v , существенно различаются (табл. 2, образец 10). По своей форме кривые плавления закаленных образцов ПЭНД заметно отличаются от образцов с КВЦ и от исходных пленок

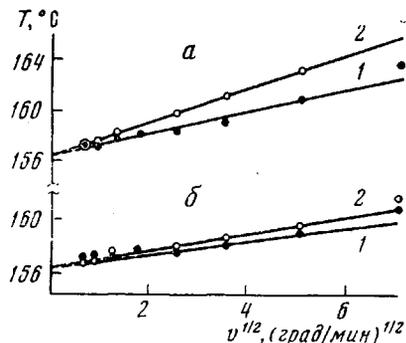


Рис. 1. Зависимости $T_{\text{пика}}$ (а) и $T_{\text{нач}}$ (б) от $v^{1/2}$ для индия при навеске 6,9 (1) и 34,3 мг (2)

(рис. 4, кривые 1–3). Если в двух последних образцах при всех применяемых нами v наблюдался один пик плавления, то в закаленных пленках имеются два максимума при всех v , кроме 50 град/мин, когда виден лишь один пик плавления. Разрешение и интенсивность второго (высокотемпературного) пика плавления зависят от скорости сканирования. Он слабо

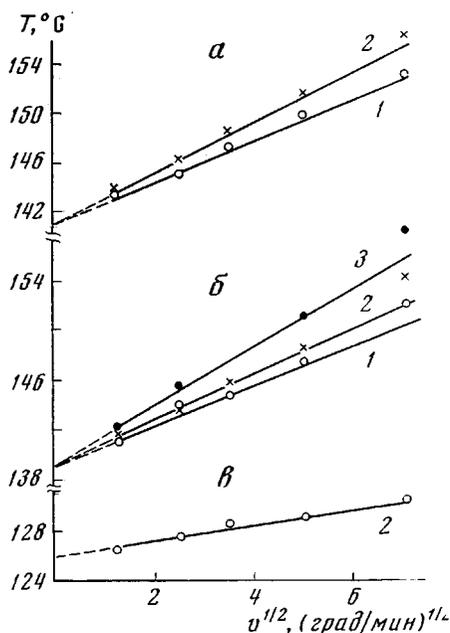


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $T_{\text{пика}}$ (а, б) и $T_{\text{нач}}$ (в) от $v^{1/2}$ образцов ПЭ с КВЦ:

а — ориентированные; б, в — неориентированные пленки; навески 0,5 (1), 5 (2) и 10 мг (3)

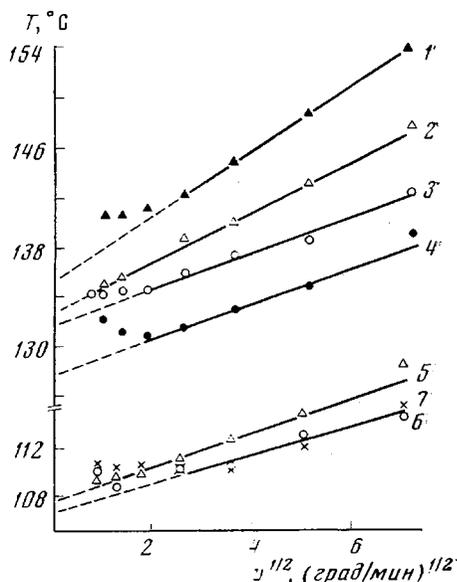


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости $T_{\text{пика}}$ от $v^{1/2}$ пленок ПЭНД с $M_w=5,5 \cdot 10^5$ (навески ~ 5 мг): 1 — $\varepsilon=1500\%$; 2 — после отжига при 131° ; 3 — исходная; 4 — закаленная пленка ПЭНД и для пленок ПЭВД (навески ~ 10 мг); 5 — после отжига при 105° ; 6 — исходная; 7 — закаленная пленки

проявляется при $v=25$ град/мин в виде плеча после основного максимума, которое более заметно при $v=12,5$ град/мин и особенно выделяется при $v=6,25-1,57$ град/мин. Интенсивность второго пика заметно повышается, если закаленный образец отжигать при температуре вблизи первого пика. Принимая во внимание вышесказанное, следует отметить второй пик в закаленных из расплава пленках к плавлению рекристаллизованного при сканировании материала, а для определения $T_{\text{пл}}$ брать первый пик. Построенная по положению первого пика зависимость $T_{\text{пика}}$ от $v^{1/2}$ для закаленной пленки ПЭНД показывает сильное отклонение от линейности в области небольших v (рис. 3, кривая 4). $T_{\text{пл}}$, определенная по экстраполяции на $v^{1/2}=0$ линейной части зависимости (при высоких v), составляет 128° .

В исходных пленках ПЭНД, выдержанных при температуре на несколько градусов ниже пика плавления, а затем охлажденных до комнатной температуры, также наблюдаются два пика плавления (рис. 4, кривые 4, 5). При большой скорости охлаждения первый (низкотемпературный) пик выражен отчетливо, при медленной — он имеет форму плеча на основном максимуме. Интенсивности пиков и относительное положение их на регистрационной кривой плавления очень мало зависят от v . Это указывает на то, что возникновение двух максимумов не связано с рекристаллизацией во время сканирования. Поскольку появление первого

максимума обязано выплавленной и закристаллизованной при охлаждении части материала, а второго — нерасплавленной части, то $T_{пл}$ для ПЭНД, отожженного при 131° , определяли по положению высокотемпературного пика. При этом получали линейную зависимость $T_{пика}$ от $v^{1/2}$

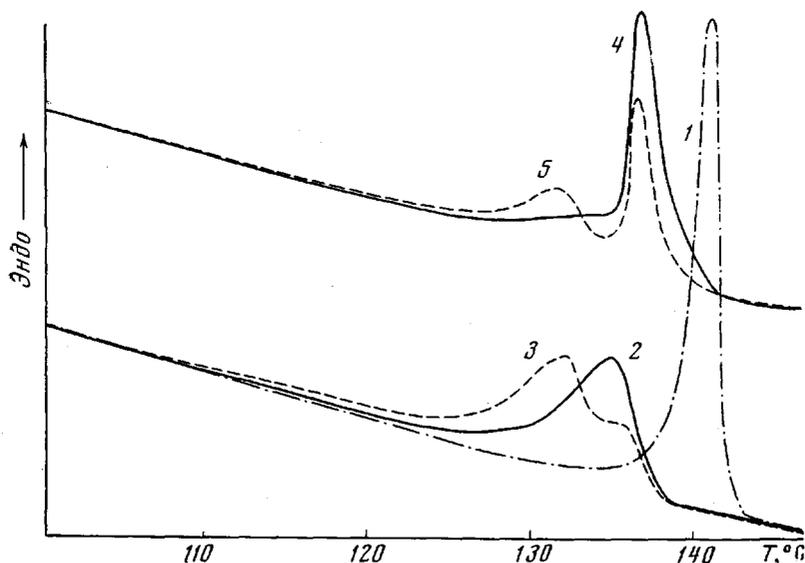


Рис. 4. Регистрационные кривые плавления пленок ПЭНД:

1 — неориентированные с КВЦ; 2 — исходные; 3 — закаленные; 4 — выдержанные при 131° 1 час и охлажденные со скоростью $0,5$ град/мин; 5 — то же, после закалки при 0° ; $M_v=5,5 \cdot 10^5$, $v=1,57$ град/мин, навески ~ 5 мг

(рис. 3, кривая 2) и неизменное значение $\Delta H_{пл}$ при всех v (табл. 2, образец 11).

На кривых плавления растянутых пленок наблюдался один максимум. Пример определения $T_{пл}$ ориентированного образца ПЭНД дан на рис. 3 (кривая 1), а значения $\Delta H_{пл}$ при разных v приведены в табл. 2. На основании этих данных можно заключить, что заметная рекристаллизация в ориентированной на 1500% пленке ПЭНД происходит при v , меньших 3 град/мин.

Для пленок ПЭ высокого давления (ПЭВД) как исходных, прессованных из расплава при достаточно медленном охлаждении, так и быстро охлажденного расплава, форма кривых плавления аналогична при всех скоростях сканирования — имеется один пик плавления с большим низкотемпературным «хвостом». Очень малы отличия и в значениях $T_{пика}$ при

Таблица 2
Значения $\Delta H_{пл}$ для пленок ПЭ, измеренные при различных скоростях сканирования

Образец, № (из табл. 1)	Название образца	Скорость сканирования, град/мин					
		50	25	12,5	6,25	3,13	1,57
2	ПЭВД: исходный	20,5	21,5	21,2	20,0	20,5	21,5
3		18,4	18,2	19,5	19,3	20,0	19,0
4	ПЭНД: исходный	20,5	21,5	21,7	21,5	21,6	21,6
7		46,0	45,5	46,0	46,5	48,0	49,5
10	ПЭНД: закаленный	33,8	33,5	35,0	35,8	38,1	40,0
11		50,0	48,0	48,5	49,0	—	49,3
12	КВЦ	65,5	66,0	67,0	66,5	66,5	65,5
14	$\epsilon=1500\%$	51,8	50,7	51,7	50,2	52,2	59,0

всех v (рис. 3, кривая 6, 7). Для исходной пленки ПЭВД, отожженной при температуре на $1-2^\circ$ ниже пика плавления, наблюдается кривая плавления с двумя пиками. В отличие от отожженной пленки ПЭНД (рис. 4, кривые 4, 5) положение и интенсивность первого широкого и низкого максимума мало зависят от скорости охлаждения образца. Относительное температурное положение пиков и их интенсивность для пленок ПЭВД, отожженных при 105° , практически не зависят от v , как и в случае пленок ПЭНД, отожженных при 131° . Зависимость $T_{\text{пика}}$ как функция $v^{1/2}$ построена по значениям положения второго высокотемпературного пика (рис. 3, кривая 5). Полученные значения $T_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\alpha_{\text{дн}}$ для исследованных образцов ПЭ представлены в табл. 1.

Сопоставляя значения $T_{\text{пл}}$ и плотности ρ образцов можно сделать вывод, что между этими величинами нет простой зависимости, хотя для ПЭ одного типа увеличение ρ сопровождается возрастанием $T_{\text{пл}}$. Пленки из Марлекса и Хосталена показывают более низкие $T_{\text{пл}}$ при значениях ρ , совпадающих с ПЭНД. Образцы ПЭВД характеризуются самыми низкими $T_{\text{пл}}$. Вероятно, в образцах ПЭ разного типа кристаллиты отличаются по совершенству вследствие нарушений кристаллической решетки, обусловленных разветвлениями и концами цепей. Эти дефекты вызывают соответствующее понижение $T_{\text{пл}}$ образцов.

Зависимость $\Delta H_{\text{пл}}$ от ρ носит линейный характер, что согласуется с известными данными для блочных образцов и монокристаллов ПЭ [1, 4, 9, 16]. $\Delta H_{\text{пл}}$ ориентированных пленок, как и в работе [17], ложатся на ту же прямую, в отличие от работы [18], где были получены более высокие значения $\Delta H_{\text{пл}}$, очевидно, вследствие эффекта отжига при используемой $v=1$ град/мин. Той же линейной зависимости подчиняются образцы ПЭНД, облуженные до доз 30 и 100 Мрад и не изменившие ни $\Delta H_{\text{пл}}$, ни ρ .

Измеренные значения $\Delta H_{\text{пл}}$ и ρ , обработанные по методу наименьших квадратов, дают теплоту плавления полностью кристаллического ПЭ с плотностью 1 г/см³ $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{кр}}=70,3\pm 1,5$ кал/г. При $\Delta H_{\text{пл}}=0$ получаем плотность аморфного образца ПЭ $0,877\pm 0,02$ г/см³. Результаты данного исследования показывают, что на величину таких термодинамических параметров, как $T_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$ существенное влияние оказывают процессы рекристаллизации, которые могут быть учтены при калориметрических измерениях.

Авторы приносят благодарность Н. М. Котову за проведение термообработки образцов под высоким давлением.

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

Поступила в редакцию
15 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Mandelkern, J. G. Fatou, R. Denison, J. Justin, J. Polymer Sci., B3, 803, 1965.
2. L. Mandelkern, A. L. Allou, J. Polymer Sci., B4, 447, 1966.
3. L. Mandelkern, A. L. Allou, M. Gopalan, J. Phys. Chem., 72, 309, 1968.
4. B. Wunderlich, C. M. Cormier, J. Polymer Sci., 5, A-2, 987, 1967.
5. J. F. Jackson, L. Mandelkern, J. Analyt. Calorimetry, 1968, 1.
6. H. E. Bair, R. Salovey, T. W. Huseby, Polymer, 8, 9, 1967.
7. W. G. Harland, M. M. Khadr, R. H. Peters, Polymer, 13, 13, 1972.
8. K. H. Illers, Europ. Polymer. J., 10, 911, 1974.
9. H. Hendus, K. H. Illers, Kunststoffe, 57, 183, 1967.
10. A. Peterlin, G. Meinel, J. Polymer Sci., B3, 783, 1965.
11. G. Meinel, A. Peterlin, J. Polymer Sci., B5, 613, 1967.
12. F. Hamada, B. Wunderlich, T. Sumida, S. Hayashi, A. Nakajima, J. Phys. Chem., 72, 178, 1968.
13. B. Wunderlich, T. Davidson, J. Polymer Sci., 7, A-2, 2043, 1969.
14. В. А. Сокольский, Н. М. Котов, Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, Ф. Я. Фролов, О. С. Веселов, Высокомолек. соед., A16, 1420, 1974.
15. В. И. Селихова, Н. Ф. Бакеев, Ю. А. Зубов, Н. М. Котов, Ф. Ф. Сухов, В. С. Щирец, Г. П. Белоус, Высокомолек. соед., A17, 1814, 1975.
16. E. W. Fischer, G. Hinrichsen, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 213, 93, 1966.
17. А. И. Озерин, Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, С. Н. Чвалун, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A18, 2150, 1976.
18. E. W. Fisher, G. Hinrichsen, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 213, 28, 1966.