

УДК 541(64+24):536.6

ИССЛЕДОВАНИЕ НАСЦЕНТНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ С РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ МЕТОДОМ МИКРОКАЛОРИМЕТРИИ

*Михайлов М., Минкова Л., Недков Э.,
Сидорович А. В., Стадник В. П.*

С помощью дифференциальной сканирующей микрокалориметрии впервые экспериментально исследованы кинетика плавления и неизотермической кристаллизации ПЭ с различной ММ. Более высокая энтальпия плавления высокомолекулярных ПЭ впервые объясняется добавочным количеством энергии, требующейся на создание напряженной сетки проходных цепей. Проведенные исследования подтверждают представления о строении насцентных ПЭ.

Исследование термических свойств насцентных ПЭ, полученных при помощи нерастворимых катализаторных комплексов типа Циглера — Натта, показывает их зависимость от надмолекулярной структуры и ММ. Температура плавления насцентных ПЭ, полученных с $VCl_3 : Al(C_2H_5)_3$ на подложке в гептане при комнатной температуре, с высокой ММ ($\sim 10^6$) [1] меняется от 136 до 140,5°, а теплота плавления меняется от 200 до 252 Дж/г в зависимости от надмолекулярной структуры. Эти и другие исследования термического поведения насцентных ПЭ с высокой ММ ($\sim 10^6$) также показывают, что часть полимера присутствует в форме кристаллов с выпрямленными цепями (КВЦ) [2, 3].

Коэффициент кристалличности этой части полимера не превышает 70—80%, что намного ниже в сравнении с КВЦ, получаемыми при кристаллизации под давлением. Вид пика плавления совместно с фибриллярной структурой дает основание сравнивать насцентную морфологию с морфологией менее совершенного кристаллического материала, полученного при кристаллизации при перемешивании или у вытянутого ПЭ [1, 2]. Экспериментальные данные работы [4] также показывают, что ПЭ, полученный на $TiCl_4 : Al(C_2H_5)_3$ с более низкой ММ, имеет т. пл. 135°, тогда как полученный с $TiCl_4 : Al(C_2H_5)_3$ на подложке MgO имеет т. пл. 141° и ясно выраженную фибриллярную структуру.

Настоящая работа — продолжение исследований в этом направлении. Насцентные ПЭ, которые являются объектом настоящего исследования, были получены с $TiCl_4 : Al(C_2H_5)_2Cl$ и без него в углеводородной дисперсии при различных температурах полимеризации. Исследования проводили при помощи оптической и электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеивания, большеугловой рентгеновской дифракции и ДТА [5—8]. Часть образцов характеризовали с помощью дифференциальной сканирующей микрокалориметрии при нагревании до 250°. Было установлено, что различия в надмолекулярной структуре и термических характеристиках между нетекучими (индекс текучести $I_s=0$ г/10 мин) и текучими высокомолекулярными ПЭ ($I_s>0$ г/10 мин) связаны с повышением концентрации проходных цепей между ламелями в сферолитах у высокомолекулярных ПЭ, а также с образованием КВЦ.

В настоящей работе приведены результаты исследования насцентных ПЭ при помощи дифференциальной сканирующей микрокалориметрии при двукратном нагревании до 150° и охлаждении до 70°. Определяли скорости плавления, неизотермической кристаллизации, а также другие термодинамические параметры.

Как было показано в работе [9], при рассмотрении кинетики неизотермической кристаллизации полимеров получается уравнение, аналогич-

Условия полимеризации ПЭ

Катализатор	Соотношение составных частей (в молях)	Среда	I_s^{**} , г/10 мин
$TiCl_4 : Al(C_2H_5)_2Cl$	1 : 1	Изооктан	0,13(30); 0,11(40); 0,32(60); 0,39(70); 0,5(90)
$TiCl_4 : Al(C_2H_5)_2Cl$	1 : 1	Бензин	1,1(30); 0,6(40); 5(60)
$TiCl_4 : Al(C_2H_5)_2Cl : TET$	1 : 1 : 0,1	Изооктан	0,5(30); 1,5(60)
$TiCl_4 : Al(C_2H_5)_2Cl : TBT$	1 : 1 : 0,1	»	0,84(30); 0,5(60)
$TiCl_4 : Al(C_2H_5)_2Cl : PrOH$	1 : 1 : 0,4	»	0,16(30); 0,7(60)
$TiCl_4 : Al(C_2H_5)_2Cl : iso-PrOH$	1 : 1 : 0,4	»	0,61(30); 4,56(60)
$TiCl_4 : Al(C_2H_5)_2Cl : BuOH$	1 : 1 : 0,4	»	0,6(30); 5(60)
$TiCl_4 : Al(C_2H_5)_2Cl : iso-BuOH$	1 : 1 : 0,4	»	0,68(30); 3,65(60)
$TiCl_4 : Al(C_2H_5)_2Cl : TBT : BX1$	1 : 1 : 0,1 : 0,1	»	0,8(30); 2,76(60)
* $TiCl_4 : Al(C_2H_5)_2Cl : Ph_2Mg$	1 : 20 : 3	»	0(10); 0(30); 0(60)

* Концентрация $TiCl_4$ 0,01 г/л; для всех остальных 0,5 г/л.

** Цифры в скобках — температура полимеризации, °С.

Примечание. TET — тетраэтоксититан, TBT — тетрабутоксититан, BX — винилхлорид, PrOH — пропиловый спирт.

ное уравнению Авраами

$$\alpha = 1 - \exp[-K^*(at)^n],$$

где K^* — постоянная величина, зависящая от скорости охлаждения, at — приведенное время.

Изменение количества кристаллической фазы α в зависимости от приведенного времени at можно исследовать на дифференциальном сканирующем микрокалориметре, который измеряет скорость изменения энтальпии кристаллизации dH_c/dt как функцию от времени. Кривые скорости инте-

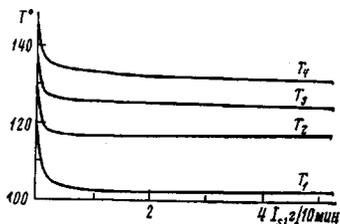


Рис. 1

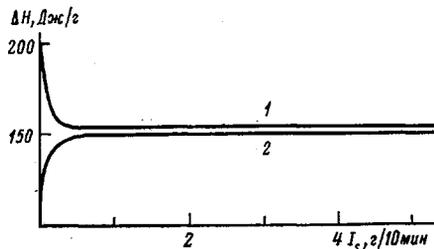


Рис. 2

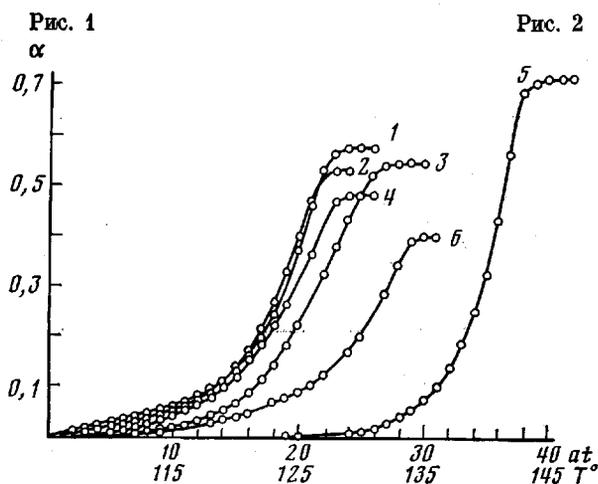


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость температур плавления от индекса расплава при первом прогревании

Рис. 2. Зависимость энтальпии плавления от индекса расплава при первом (1) и втором прогревании (2)

Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента кристалличности: 1, 3, 5 — первое прогревание; 2, 4, 6 — второе прогревание; $I_2 = 5$ (1, 2); 0,32 (3, 4); 0 г/10 мин (5, 6)

грируются для определения относительной степени кристалличности как функции от времени при условии

$$\alpha_i/\alpha_\infty = \int_0^i (dH_c/dt) dt / \int_0^\infty (dH_c/dt) dt$$

Кинетика неизотермической кристаллизации ПЭ до сих пор еще не была экспериментально исследована.

В таблице систематизированы условия получения насапентных ПЭ: вид катализаторной системы и соотношение компонентов, температура полимеризации, полимеризационная среда и индекс текучести при 190° и нагрузке 5 кг. Образцы исследовали на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2. Масса образцов 4 мг, скорость нагревания и охлаждения 8 град/мин. Калибровку прибора проводили по индию, олову и нафталину. Интегральные кинетические кривые неизотермического плавления и кристаллизации построены при определении коэффициента кристалличности через 1°, т. е. через 0,125 мин. За теплоту плавления при 100% кристалличности ПЭ взято значение 286 Дж/г [10]. Из наклона кривых в линейной части определена скорость плавления и неизотермической кристаллизации. Для неизотермиче-

ской кристаллизации построены зависимости $\lg [-\lg (1-\alpha)]$ от $\lg at$ согласно модифицированному уравнению Авраами [9] и определены модифицированные коэффициенты Авраами n .

По полученным пикам плавления были определены следующие температуры: T_1 — начало отклонения от базовой линии, T_2 — средняя точка полуширины пика плавления, T_3 — максимум пика, T_4 — выход пика на базовую линию.

На рис. 1 представлены зависимости этих температур от I_s для насцентных ПЭ при первом плавлении. В соответствии с предыдущими исследо-

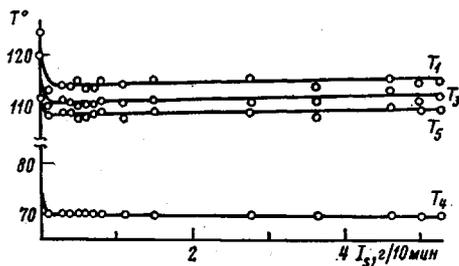


Рис. 4

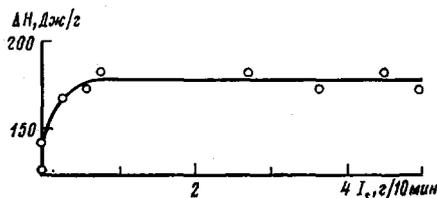


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость температур кристаллизации от индекса расплава при охлаждении после первого прогрева

Рис. 5. Зависимость энтальпии кристаллизации от индекса расплава

Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента кристаллизации при охлаждении. Здесь и на рис. 7 I_s , г/10 мин: 0 (1), 0,32 (2), 5 (3)

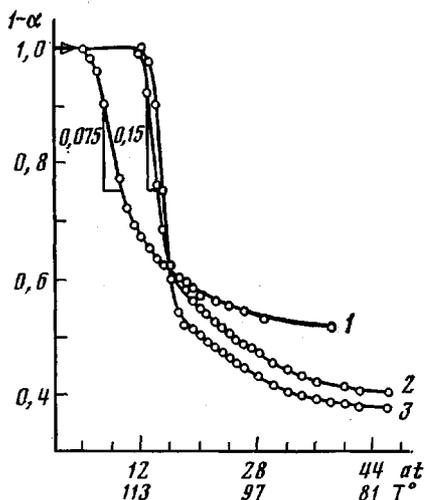


Рис. 6

ваниями нетекучие высокомолекулярные ПЭ ($I_s=0$) показывают более высокие значения этих температур.

Энтальпия плавления высокомолекулярных ПЭ ~ 210 Дж/г, а для низкомолекулярных ПЭ — 147 Дж/г (рис. 2), степень кристалличности, определенная кристаллографически для всех насцентных ПЭ, $\sim 45 \pm 5\%$. Из пиков плавления построены зависимости изменения коэффициента кристалличности (определенного из энтальпии плавления) при повышении температуры (рис. 3). Наклон этих кривых в линейной части дает скорость плавления, которая для высокомолекулярных ПЭ равна 0,13, а для низкомолекулярных ПЭ — 0,07 град $^{-1}$.

Согласно нашим представлениям, при образовании насцентных высокомолекулярных ПЭ между ламелями образуется множество проходных молекул, переплетенных между собой и образующих ненапряженную физическую сетку. Помимо этого отдельные сферолиты связаны с фибриллярными кристаллитами с выпрямленными цепями, образующимися при последовательной полимеризации и кристаллизации этилена в среде осадителя.

Повышение концентрации проходных цепей и КВЦ вызывает повышение температуры плавления высокомолекулярных ПЭ. Более широкий температурный интервал плавления низкомолекулярных ПЭ связан с по-

верхностным плавлением, более четко выраженным, тогда как у высокомолекулярных ПЭ проходные цепи в аморфных областях препятствуют их плавлению и приближают температуру плавления к т. пл. кристаллических областей. При плавлении высокомолекулярных ПЭ физическая сетка проходных молекул напрягается и запутывается еще более от интенсивного движения молекул, образуя при этом напряженную сетку. Для создания такой сетки из макромолекул, часть которых находится в напряженном состоянии, необходима энергия, которая добавляется к энергии, необходимой для превращения кристаллитов в изотропный расплав, не

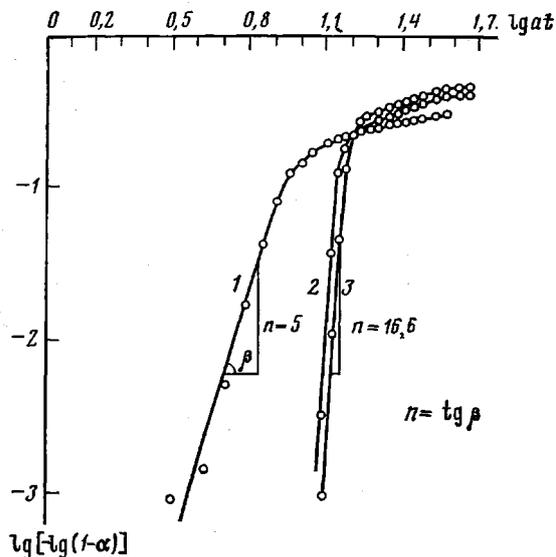


Рис. 7. Зависимость модифицированных коэффициентов Авраами n от индекса расплава

содержащий напряженные цепи. При плавлении высокомолекулярных ПЭ они переходят в расплав, содержащий напряженные цепи проходных молекул, и этот переход характеризуется более высоким значением энтальпии и энтропии, чем переход к расплаву, не имеющему сетки. Более высокая энтальпия плавления проявляется и в повышении скорости плавления высокомолекулярных ПЭ.

При охлаждении насцентных ПЭ на термограммах наблюдаются неизо-термические пики кристаллизации, на которых определены температуры T_1 , T_2 , T_3 и T_4 (средняя точка полуширины пика кристаллизации) (рис. 4). Температуры кристаллизации высокомолекулярных ПЭ более высокие. Оптическим методом установлено, что при плавлении высокомолекулярных ПЭ не растекаются; растекание происходит при температурах выше 210° . Наличие сетки из проходных цепей обуславливает сохранение плоскостных флуктуаций при плавлении, благодаря которым свободная энергия нуклеации понижается и кристаллизация начинается при более высокой температуре.

Текущие низкомолекулярные ПЭ ($I_s > 0$) имеют теплоту кристаллизации, почти равную теплоте плавления (рис. 5), тогда как теплота кристаллизации высокомолекулярных ПЭ на ~ 63 Дж/г ниже теплоты плавления. Аналогичным образом высокомолекулярные ПЭ дают более низкую энтальпию и более низкую скорость неизо-термической кристаллизации по сравнению с низкомолекулярными (рис. 5, 6). У высокомолекулярных ПЭ получаются структуры с более низкой степенью кристалличности из-за наличия сетки проходных молекул, препятствующей укладке молекул в высокоупорядоченные структуры.

Из наклона зависимостей $\lg [-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg at$ определены модифицированные коэффициенты n , величины которых до сих пор точно не отнесены к определенному виду зародышеобразования (рис. 7). Они имеют более высокое значение, чем при изотермической кристаллизации.

Требуется также отметить, что при вторичной кристаллизации коэффициент n одинаков для всех насцентных ПЭ.

Кривые вторичных процессов плавления и кристаллизации были обработаны таким же образом. Были установлены следующие зависимости: температуры, теплоты и скорости плавления текучих низкомолекулярных ПЭ почти равны значениям, определенным из первого плавления (рис. 8, кривые 2, 3). Точно также теплота первой кристаллизации равна или чуть больше теплоты второго плавления. Эти экспериментальные факты свидетельствуют о том, что для низкомолекулярных ПЭ при кристаллизации из расплава получают структуры, имеющие коэффициент кристалличности, почти равный коэффициенту кристалличности насцентных ПЭ (т. е. кристаллизация протекает по обычному для ПЭ способу). Для высокомолекулярных ПЭ температуры, теплоты и скорости плавления несколько уменьшаются по величине при повторном плавлении. Одновременно температуры плавления высокомолекулярных ПЭ все еще более высокие, чем для низкомолекулярных ПЭ, теплоты и скорости плавления чуть ниже или почти равны значениям для низкомолекулярных ПЭ. При втором плавлении высокомолекулярных ПЭ нет поглощения дополнительного количества тепла для создания напряженной сетки проходных молекул, так как она уже существует, и поэтому теплота и скорость плавления близки по величине к низкомолекулярным. Значения теплофизических параметров высокомолекулярных и низкомолекулярных ПЭ при повторной кристаллизации близки к значениям первой кристаллизации.

В настоящем сообщении впервые экспериментально исследованы кинетика плавления и неизотермической кристаллизации ПЭ с различной ММ. Более высокая энтальпия плавления высокомолекулярных ПЭ впервые объясняется добавочным количеством энергии, необходимым для создания напряженной сетки проходных цепей. Представленные исследования подтверждают предположения о строении насцентных ПЭ.

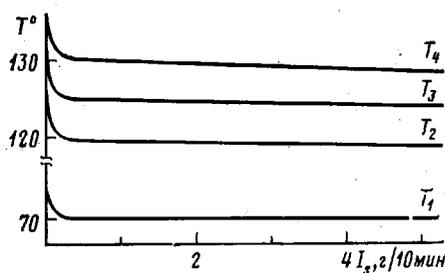


Рис. 8. Зависимость температур плавления от индекса расплава при втором прогревании

ЛИТЕРАТУРА

1. Chanzy H. D., Bonjour E., Marchessault R. H. *Colloid Polymer Sci.*, 1974, v. 252, № 1, p. 8.
2. Ingram P., Schindler A. *Makromolek. Chem.*, 1968, v. 111, p. 267.
3. Wikjord A. G., Manley R. St. John. *J. Macromolec. Sci. Phys.*, 1968, v. 2, № 3, p. 501.
4. Ужинова Л. Д., Баулин А. А., Платэ А., Иванчев С. С., Андреева И. Н. *Высокомолек. соед. Б*, 1978, т. 20, № 1, с. 73.
5. Михайлов М., Минкова Л., Недков Е., Курчева Р. *Изв. по химия БАН*, 1978, т. 11, № 2, с. 286.
6. Михайлов М., Минкова Л., Курчева Р. *Изв. по химия БАН*, 1977, т. 10, № 2, с. 235.
7. Mihailov M. H., Minkova L. I., Nedkov E. T. *Compt. rend. Acad. bulgare Sci.*, 1977, v. 30, № 7, p. 1051.
8. Mihailov M., Minkova L., Nedkov E., Kircheva R. *Makromolek. Chem.*, 1979, v. 180, № 10, p. 2351.
9. Борозовский В. А., Гаспарян К. А., Мирзоев Р. Г., Севастьянов Л. К., Баранов В. Г. *Высокомолек. соед. Б*, 1975, т. 17, № 1, с. 35.
10. Вундерлих Б. *Физика макромолекул*. М.: Мир, 1976, с. 468.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР
Центральная лаборатория полимеров
Болгарской Академии наук, София

Поступила в редакцию
29.VII.1981

**STUDY OF NASCENT POLYETHYLENES OF VARIOUS MOLECULAR MASS
BY MICROCALORIMETRY METHOD**

*Mikhailov M., Minkova L., Nedkov E.,
Sidorovich A.V., Stadnik V.P.*

S u m m a r y

The kinetics of melting and of non-isothermal crystallization of PE with various MM has been studied by differential scanning microcalorimetry method. The higher enthalpy of melting of high-molecular PE is explained by the additional quantity of energy being necessary for the formation of stressed network of communicating chains. These studies confirm the conceptions about the structure of nascent PE.