

УДК 541.64:536.6

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

*Гордиенко В. П., Демченко С. С., Янкова С. Т.,
Привалко В. П.*

Изучены процессы плавления и неизотермической кристаллизации ПЭ высокой плотности, облученного в кристаллическом состоянии ускоренными электронами. Обнаружена возможность раздельной кристаллизации гель- и золь-фракций облученного ПЭ; облучение полимера до 2 МГр приводит к его частичной аморфизации. В условиях быстрого охлаждения расплава возможна частичная сокристаллизация золь- и гель-фракций облученного ПЭ.

Обработка ионизирующим излучением — эффективный способ модификации структуры и свойств кристаллизующихся полимеров. Варьируя температуру и поглощенную дозу, можно в широких пределах регулировать соотношение растворимой и нерастворимой фракций, степень кристалличности и температурный интервал плавления ПЭ [1—6]. Следует заметить, что до настоящего времени вопрос о роли золь- и гель-фракций в кинетике неизотермического структурообразования при самоизвольном охлаждении расплава облученного ПЭ остается практически неизученным. В таких условиях обычно происходит рекристаллизация облученного ПЭ после его нагревания выше температуры плавления с целью ликвидации свободных радикалов и стабилизации продуктов радиолиза. В данной работе этот вопрос исследован с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Пленки ПЭ высокой плотности марки 21006-075 толщиной $(100 \pm 10) \cdot 10^{-6}$ м, полученные методом горячего прессования, облучали на ускорителе электронов УЭ-0,4М при мощности дозы 3,6 кГр/с и 298 К. Величина поглощенной дозы составляла 0, 0,2, 1,0 и 2,0 МГр (образцы обозначаются соответственно ПЭ-0, ПЭ-0,2 и т. д.). Облученные образцы разделяли на золь- и гель-фракции путем количественной экстракции в кипящем *o*-ксилоле (в зависимости от дозы облучения образцы золя и геля обозначали соответственно S-0,2, G-0,2, S-1 и т. д.). ММ растворимых образцов определяли по предельному числу вязкости, измеренному в 1-хлорнафталине при 403 К [7]. Степень кристалличности определяли из кривых широкуглового рассеяния рентгеновых лучей (ШУР) по стандартной методике [8], а также по теплотам плавления $\Delta H_m^* = -\chi \Delta H_m$, принимая $\Delta H_m = 290$ кДж/кг за «истинную» энталпию плавления кристаллического ПЭ [9].

Калориметрические исследования проводили на установке ДСМ-2М, используя образцы массой $(10 \sim 12) \cdot 10^{-6}$ кг. Для определения температур плавления и соответствующих тепловых эффектов каждый образец предварительно нагревали до 430 К, выдерживали 5 мин, охлаждали со скоростью 12,5 К/мин до 300 К и после выдержки в течение 5—7 мин повторно нагревали со скоростью 12,5 К/мин. За точку плавления T_m принимали температуру вершины эндотермического пика на термограмме, ΔH_m^* определяли путем сопоставления с теплотой плавления стандартного вещества (индий). Погрешность значений T_m и ΔH_m^* составляла соответственно 0,5 К и 5 кДж/кг.

При исследовании кинетики неизотермической кристаллизации образец нагревали до 430 К, выдерживали 5 мин и охлаждали с постоянной скоростью q , которую можно было ступенчато варьировать в пределах $0,78 \leq q \leq 25,0$ (К/мин). При охлаждении с минимальной скоростью на термограммах обычно не удавалось надежно определить момент завершения тепловыделения, связанного с кристаллизацией образца. По этой причине в дальнейших расчетах предполагали, что в этом случае тепловые эффекты плавления и кристаллизации совпадают, как это имело место при $q \geq 12,5$ К/мин.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1 и на рис. 1, увеличение поглощенной дозы D сопровождается монотонным падением степени кристалличности, возрастанием относительного содержания гель-фракций в полимере и смещением экзотерм кристаллизации в область более низких температур. Для облученных образцов ПЭ наблюдается появление дополнительного пика как на эндотермах плавления, так и на экзотермах кристаллизации, в особенности при малых скоростях охлаждения (рис. 1, б). Очевидно, несмотря на формальное сходство, «бимодальный» характер

Таблица 1
Характеристики облученного ПЭ

D , МГр	χ , %		[G], %	[S], %	$M_v \cdot 10^{-2}$
	метод ШУР	метод ДСК			
0	67	67	—	100	38
0,2	66	63	46	54	26
1,0	62	60	83	17	22,7
2,0	56	52	88	12	17,5

Таблица 2
Термодинамические характеристики плавления облученного ПЭ

Образец	ΔH_m^* , кДж/кг	χ (ДСК), %	T_m , К	T^* , К
ПЭ-0	195	67,0	402,0	408,0
ПЭ-0,2	183	63,0	401,5	408,0
ПЭ-1	173	60,0	400,0	407,0
ПЭ-2	150	52,0	399,0	405,0
G-0,2	159	55,0	396,0	408,0
G-1	142	49,0	387,0	397,0
G-2	106	37,0	385,5	395,5
S-0,2	192	66,0	398,5	408,0
S-1	187	64,5	397,0	405,0
S-2	186	64,0	394,0	402,0

термограмм в нашем случае не может быть связан, например, с полиморфизмом (т. е. обратимым переходом кристаллической фазы облученного ПЭ из орто-ромбической в гексагональную модификацию), поскольку такой переход проявляется лишь при $D > 5$ МГр [10]. Более того, для образцов гель- и золь-фракций, выделенных из облученного ПЭ, наблюдаются такие же «унимодальные» пики кристаллизации, как и для исходного ПЭ, причем кристаллизация геля протекает в более широком интервале и при более низких температурах по сравнению с золем. Сопоставляя форму и температурное положение экзотерм кристаллизации, показанных на рис. 1, б—г, можно сделать вывод о том, что в процессе охлаждения расплава облученного ПЭ проявляется тенденция к раздельной кристаллизации золь- и гель-фракций, которая усиливается по мере уменьшения скорости охлаждения. Нетрудно показать, однако, что экспериментальные значения степени кристалличности облученных образцов, как правило, существенно превышают аддитивные значения, которые могут быть рассчитаны исходя из относительного содержания золь- и гель-фракций (табл. 1) и соответствующих «парциальных» значений степени кристалличности (табл. 2). Этот результат в сочетании с данными рис. 1 свидетельствует о возможности сокристаллизации золя и геля, особенно при больших скоростях охлаждения расплава.

Обращает на себя внимание заметное снижение температуры плавления растворимых образцов при сравнительно небольшом уменьшении ММ и практически совпадающих значениях степени кристалличности (табл. 1 и 2). Анализ показал, что экспериментальные значения T_m хорошо описы-

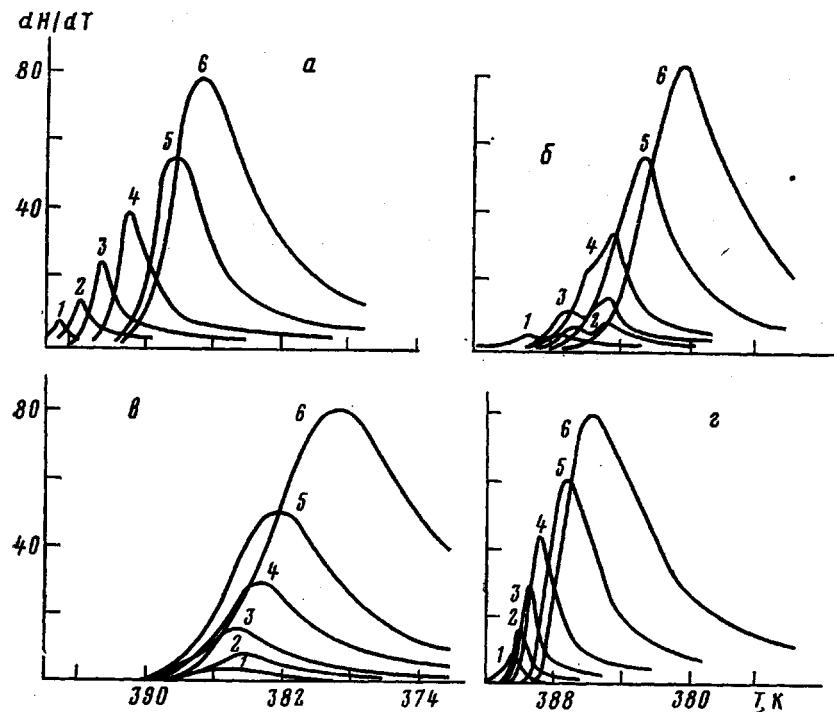


Рис. 1. Экзотермы кристаллизации исходного ПЭ (а), облученного до поглощенной дозы 0,2 МГр (б), гель- (в) и золь-фракций (г), извлеченных из образца при скорости охлаждения 0,78 (1), 1,56 (2), 3,12 (3), 6,25 (4), 12,5 (5), 25,0 К/мин (6)

ваются уравнением Флори [9] при $T_m^\circ = 410 \pm 0,5$ К и $\Delta H_m = (10 \pm 0,6)$ кДж/кг

$$1/T_m - 1/T_m^\circ = 2R/\Delta H_m p, \quad (1)$$

где p — степень полимеризации, T_m° — температура плавления гипотетического образца с $p \rightarrow \infty$, R — газовая постоянная. Найденное таким образом значение T_m° совпадает с экспериментально измеренной температурой плавления высокомолекулярного линейного ПЭ [9], тогда как $\Delta H_m = -10$ кДж/кг в ~ 30 раз меньше наиболее достоверного значения теплоты плавления кристаллического ПЭ (см. выше). Наиболее очевидной причиной обнаруженного расхождения является, естественно, подстановка в уравнение (1) не «средничисленных», а «средневязкостных» значений степени полимеризации, которые обычно приближаются к «средневесовым». Таким образом, выполнение уравнения (1) при «нормальном» значении $\Delta H_m = 290$ кДж/кг возможно лишь в предположении, что все исследованные нами растворимые образцы имеют одинаковый индекс полидисперсности по молекулярным массам: $M_w/M_n \approx M_v/M_n \approx 30$. Несмотря на то что последнее значение может быть получено для некоторых марок ПЭ [11], образцы со значениями M_n , соответствующими указанному условию, должны были бы иметь температуры плавления, на 20–30 К более низкие по сравнению с полученными нами значениями T_m . По-видимому, в рассматриваемом случае более существенное значение имеет невыполнение другого исходного постулата теории Флори о «бахромчато-мицеллярной» морфологии кристаллизующихся полимеров [9], в то время как ПЭ кристаллизуется по механизму складывания макромолекул. По этой причине вместо уравнения (1) следует использовать модифицированное уравнение Гиббса – Томсона [12]

$$T_m = T_m^\circ (1 - 2\sigma_i / \Delta H_m l), \quad (2)$$

где σ_i — свободная поверхностная энергия торцевой грани кристаллита высотой l , T_m° — «равновесная» температура плавления образца с $l \rightarrow \infty$. Если предположить, что облучение не оказывается на значениях ΔH_m и периоде

складывания l (при идентичных условиях кристаллизации), то обнаруженное нами непропорционально сильное понижение T_m растворимых образцов по мере увеличения поглощенной дозы можно связать с изменением химического строения макромолекул ПЭ, сопровождающимся систематическим понижением T_m и (или) возрастанием g .

Как обычно, термограммы неизотермической кристаллизации образцов при различных скоростях охлаждения q обрабатывали в соответствии с видоизмененным уравнением Колмогорова — Аврами [13—15]

$$\alpha(qt) = 1 - \exp[K^*(qt)^n], \quad (3)$$

в котором $\alpha(qt) = \Delta H(qt)/\Delta H(\infty)$ — объемная доля расплава, перешедшего в кристаллическую фазу в течение «приведенного времени» qt (в К); $\Delta H(qt)$ и $\Delta H(\infty)$ — текущее и предельное (соответствует полной завершенности процесса превращения при $qt \rightarrow \infty$) значения теплового эффекта кристаллизации; t — время с момента начала превращения при температуре T_0 (в 1 мин); K^* — эффективная константа скорости (в K^{-n}); n — безразмерная постоянная.

Таблица 3

Изменение кинетических параметров неизотермической кристаллизации облученного ПЭ в зависимости от скорости охлаждения образца

Скорость охлаждения, К/мин	T_0 , К	n	$-\lg K^*$	T_0 , К	n	$-\lg K^*$	T_0 , К	n	$-\lg K^*$	T_0 , К	n	$-\lg K^*$
	ПЭ-0			G-0,2			G-1			G-2		
0,78	397,0	4,3	2,9	392,5	3,3	3,8	381,5	4,1	2,9	379,5	2,9	3,1
1,56	396,0	4,5	2,9	392,0	3,7	4,3	381,0	4,3	3,2	379,0	2,9	3,0
3,12	395,0	4,5	3,1	391,5	2,8	3,2	380,5	3,3	4,2	378,5	3,3	3,7
6,25	394,0	3,4	2,9	391,0	2,8	3,3	380,0	3,7	3,0	378,0	3,1	3,5
12,5	393,0	3,6	3,1	390,5	4,3	5,2	379,5	3,4	3,1	377,5	3,5	4,1
25,0	392,0	4,0	4,0	390,0	3,5	4,6	379,0	3,5	3,0	377,0	3,2	4,0

Скорость охлаждения, К/мин	T_0 , К	n	$-\lg K^*$	T_0 , К	n	$-\lg K^*$	T_0 , К	n	$-\lg K^*$
	S-0,2			S-1			S-2		
0,78	393,0	4,4	2,7	389,0	4,0	3,0	387,5	2,8	1,9
1,56	392,5	4,4	2,9	388,5	4,3	2,7	387,0	4,0	2,8
3,12	392,0	4,3	2,9	388,0	4,1	3,0	386,5	3,4	2,4
6,25	391,5	3,8	2,7	387,5	4,3	2,9	386,0	3,5	2,8
12,5	391,0	3,9	3,3	387,0	3,4	2,9	385,5	2,5	2,4
25,0	390,0	3,4	3,0	386,5	3,5	2,7	385,0	2,6	3,0

На рис. 2 показаны анаморфозы неизотермической кристаллизации некоторых образцов, полученные путем обработки соответствующих экспериментальных экзотерм согласно уравнению (3). Для исходного ПЭ, а также для образцов золя и геля на анаморфозах наблюдаются начальные линейные участки вплоть до $\alpha(qt) \leq 0,5$, которые сменяются типичными для полимеров участками более медленного нелинейного роста степени превращения на стадии «вторичной» кристаллизации. Значения геометрического параметра n и константы скорости K^* (табл. 3) не проявляют систематической зависимости от природы образца или скорости охлаждения, хотя можно заметить некоторую тенденцию к понижению n при увеличении поглощенной дозы. Как и следовало ожидать, последовательная кристаллизация золя и геля в облученных образцах проявляется в появлении нескольких изломов на соответствующих анаморфозах (рис. 2, б).

В табл. 3 также приведены значения температур начала неизотермической кристаллизации T_0 при различных скоростях охлаждения. Принимая во внимание, что начальное отклонение термограммы от базовой ли-

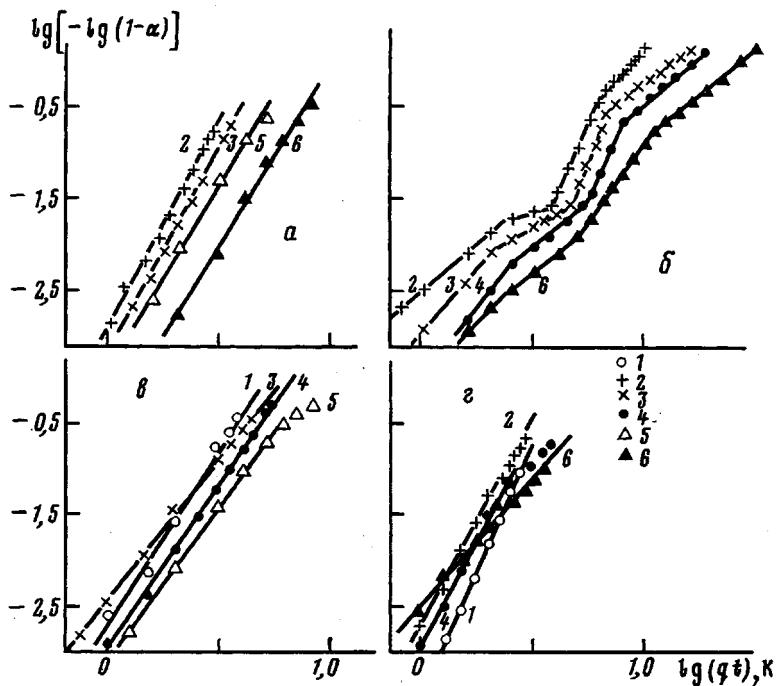


Рис. 2. Графики в координатах уравнения Колмогорова – Аврами для процесса кристаллизации исходного ПЭ (а), облученного до поглощенной дозы 1,0 МГр (б), гель- (в) и золь-фракций (г), извлеченных из образца при скорости охлаждения 0,78 (1), 1,56 (2), 3,12 (3), 6,25 (4), 12,5 (5) и 25,0 К/мин (6)

ни может быть связано только с выделением минимального (при выбранной чувствительности прибора) количества теплоты в результате возникновения зародышей кристаллизации при непрерывном охлаждении расплава до T_0 , можно предположить, что параметр T_0 имеет физический смысл некоторой «эффективной» температуры зародышеобразования [15–17]. Судя по численным значениям T_0 , облучение затрудняет образование зародышей кристаллизации в расплаве ПЭ.

Количественные данные об энергетике зародышеобразования при неизотермической кристаллизации можно получить на основании анализа зависимости T_0 от скорости охлаждения расплава q . Как было показано в работах [15, 17], в случае образования двумерных (поверхностных) зародышей кристаллизации должно выполняться следующее соотношение:

$$-\ln[q(2T_0 - T_m^\circ)T_m^\circ/T_0^2(\Delta T)^2] = a_1 T_m^\circ/T_0 \Delta T - \ln(K_t/a_1), \quad (4)$$

тогда как при трехмерном зародышеобразовании

$$-\ln[q(3T_0 - T_m^\circ)(T_m^\circ)^2/T_0^2(\Delta T)^3] = a_2 (T_m^\circ)^2/T_0 (\Delta T)^2 - \ln(K_t/a_2) \quad (5)$$

В приведенных уравнениях $\Delta T = T_m^\circ - T_0$ – степень переохлаждения; $a_1 = Z_1/k\Delta H_m$; $a_2 = Z_2/k(\Delta H_m)^2$; $Z_1 = 4b_0\sigma_i$; $Z_2 = 32\sigma^2\sigma_i$; σ и σ_i – свободные поверхностные энергии боковой и торцевой граней зародыша кристаллизации соответственно; b_0 – молекулярная толщина; $K_t = \exp(-\Delta E/kT_0)$; ΔE – энергия активации самодиффузии; k – константа Больцмана. Значение равновесной температуры плавления T_m° обычно на 10–15 К превышает экспериментально измеренную T_m , поэтому в расчетах в качестве T_m° использовали температуру T^* , соответствующую завершению эндотермического эффекта плавления на термограммах (табл. 2).

Обработка полученных нами экспериментальных данных показала, что для всех исследованных образцов зависимость T_0 от q лучше описывается уравнением (4) (см. рис. 3), чем (5). Резкое возрастание наклона полученных прямых от $a_1 = 1,05 \text{ K}^{-1}$ для исходного ПЭ-0 до $a_1 = 3,1 - 3,2 \text{ K}^{-1}$ для образцов золя и $a_1 = 3,3 - 3,5 \text{ K}^{-1}$ для геля (рис. 3) подтверждает сделанный

ранее вывод о повышении энергетического барьера зародышеобразования при кристаллизации облученных образцов, а также согласуется с результатами исследования кинетики сферолитной кристаллизации облученного ПЭ [18].

В рамках определения $a_1 = 4b_0\sigma_1/k\Delta H_m$ увеличение a_1 может быть следствием только возрастания параметров b_0 , σ и σ_1 , поскольку уменьшение ΔH_m формально должно было бы компенсироваться пропорциональным падением σ , вытекающим из стандартного соотношения [12]: $\sigma \approx 0,1b_0\Delta H_m$. Следовательно, трехкратное возрастание a_1 в результате облучения отражает, вероятно, увеличение поперечного сечения макромолекулы и межфазной свободной энергии на границе раздела расплав — торцевая грань

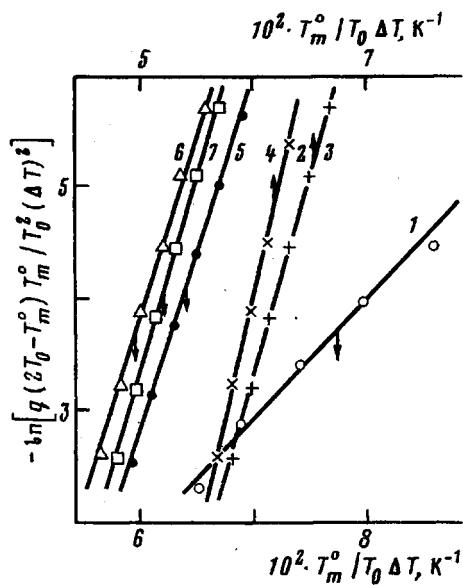


Рис. 3. Проверка уравнения (4) для исходного ПЭ (1), гель- (2–4) и золь-фракций (5–7), извлеченных из облученных образцов при поглощенных дозах 0,2, 1,0 и 2,0 МГр соответственно

зародыша кристаллизации. Вполне возможно, что боковые разветвления и (или) спивки, образовавшиеся в результате облучения образцов, ответственны как за «утолщение» цепи, так и за возрастание шероховатости торцевых граней зародыша кристаллизации, повышающей σ_1 . Отметим, что предположение о возрастании «кинетических» значений σ_1 в облученных образцах качественно согласуется с результатами обсуждения численных значений T_m растворимых фракций в рамках уравнения (2).

В заключение укажем, что практически совпадающие значения энергетического параметра зародышеобразования a_1 для образцов золя и геля независимо от дозы облучения свидетельствуют об одинаковой структуре межфазной границы расплав — зародыш кристаллизации для всех облученных образцов. По нашему мнению, этот результат является естественным следствием процесса рекомбинации свободных радикалов и реакции спшивания макромолекул, протекающих главным образом в неупорядоченных межкристаллитных областях твердого полимера. При повышении поглощенной дозы изменяется лишь количественное соотношение золь- и гель-фракций, а качественный состав (т. е. относительное содержание и природа разветвлений) остается неизменным.

Таким образом, в ПЭ, облученном в кристаллическом состоянии ускоренными электронами, возможна раздельная кристаллизация гель- и золь-фракций, наиболее эффективно проявляющаяся при сравнительно малых скоростях охлаждения. Исследование кристалличности ПЭ независимыми методами показало, что облучение полимера дозами до 2 МГр приводит к его частичной аморфизации. Кроме образования нерастворимой фракции облучение ПЭ сопровождается возникновением дефектов (предположительно типа разветвлений) в участках макромолекул, находящихся в межкристаллитных областях. Несмотря на возрастание содержания гель-

фракции и аморфизации ПЭ, повышение поглощенной дозы до 2 МГр существенно не сказывается на качественном составе золь- и гель-фракций, что создает предпосылки для их частичной сокристаллизации, особенно в условиях быстрого охлаждения расплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 524 с.
2. Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. М.: Атомиздат, 1972. 328 с.
3. Финкель Э. Э., Брагинский Р. П. В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973, с. 183.
4. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1974. 176 с.
5. Гордиенко В. П., Соломко В. П. В кн.: Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1980, т. 13, с. 116.
6. Gee D. R., Melia T. P. Polymer, 1970, v. 11, № 4, p. 178.
7. Рафиков С. Р., Будтоев В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.
8. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972. 96 с.
9. Мандельберг Л. Кристаллизация полимеров. Л.: Химия, 1968. 333 с.
10. Ungar G., Keller A. Polymer, 1980, v. 21, № 11, p. 1273.
11. Андреева И. Н. В кн.: Энциклопедия полимеров. 1977, т. 3, с. 1002.
12. Hoffman J. D., Davis G. T., Lauritzen J. I., Jr. In: Treatise of Solid State Chemistry/Ed. Hannay N. B. Washington: Plenum Press, 1976, v. 3, p. 497.
13. Ozawa T. Polymer, 1971, v. 12, № 3, p. 150.
14. Бородовский В. А., Гаспарян К. А., Мирзоев Р. Г., Севастянов Л. К., Баранов В. Г. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 1, с. 35.
15. Privalko V. P., Kawai T., Lipatov Yu. S. Colloid and Polymer Sci., 1979, v. 257, № 10, p. 1042.
16. Oliver M. J., Calvert P. D. J. Crystal Growth, 1975, v. 30, № 2, p. 343.
17. Iguchi M., Watanabe Y. British Polymer J., 1977, v. 9, № 4, p. 251.
18. Бояджян А. Г., Фихтнер Р. Р., Баранов В. Г., Френкель С. Я. Изв. АН АрмССР. Физика, 1972, т. 7, № 4, с. 301.

Институт физической
химии АН УССР

Поступила в редакцию
19.VII.1982

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

CALORIMETRIC STUDY OF MELTING AND CRYSTALLIZATION OF IRRADIATED POLYETHYLENE

Gordienko V. P., Demchenko S. S., Yankova S. T.,
Privalko V. P.

Summary

The processes of melting and non-isothermal crystallization of HDPE irradiated in crystalline state by accelerated electrons have been studied. The possibility of independent crystallization of gel and sol fractions of irradiated PE is shown. Irradiation of the polymer up to 2 MGr results in its partial amorphization. In conditions of quick cooling of the melt the partial cocrystallization of sol and gel fractions of irradiated PE is possible.