

УДК 541.64:536(6+7)

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАМЕЛЕЙ
И ИХ ПОВЕРХНОСТИ В БЛОЧНОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ
ПО ДАННЫМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ
КАЛОРИМЕТРИИ**

Марихин В. А., Берштейн В. А., Егоров В. М., Мясникова Л. П.

Методом ДСК исследовано плавление образцов изотропного линейного ПЭ различных ММ, закристаллизованных в разных условиях, а также образцов с удаленным травлением неупорядоченной компонентой. Найденные термодинамические характеристики сопоставлены с геометрическими параметрами ламелей. Неупорядоченная компонента ПЭ практически не влияет на его истинную температуру плавления. Оценен параметр внутрицепной кооперативности плавления, оказавшийся соответствующим толщине кристаллического сердечника ламели; подтверждена возможность образования двойных складок. Полученные значения поверхностных энергии, энталпии и энтропии ламелей, как установлено, зависят от ММ и предыстории образца и значительно отличаются от соответствующих характеристик монокристаллов, выращенных из растворов.

Изучению плавления частично-кристаллических полимеров методом ДСК, позволяющему получать важную информацию о строении ламелей, уделяется большое внимание [1, 2], однако, ряд кардинальных вопросов остается невыясненным. Так, температура и интервалы плавления часто оценивают по одной скорости нагревания V , и они, как правило, оказываются завышенными вследствие термического запаздывания (погрешность растет пропорционально V^2 и массе образца [3]) или рекристаллизации полимера при малых V . Термодинамические характеристики неупорядоченной поверхности ламелей определены для монокристаллов, выращенных из растворов [2, 4], и мало изучены для блочных полимеров. Не совсем ясны такие вопросы, как связь термодинамических характеристик ламелей с их геометрией и условиями кристаллизации, ММ полимера, величиной молекулярной единицы (параметра кооперативности) в «элементарном акте» плавления ламели и др.

В работе [5] методом ДСК были исследованы аномалии теплопроводности при 150–400 К для линейного ПЭ различной ММ. Результаты этих исследований совместно с данными, полученными другими методами [6], удалось связать с размораживанием движения в межламельярных областях (нерегулярных петлях и проходных цепях разной длины) и дать интерпретацию четырем областям релаксации в ПЭ.

Цель данной работы — изучение методом ДСК области плавления таких же образцов блочного ПЭ и определение термодинамических характеристик ламелей и их поверхности.

Изучали образцы линейного ПЭ с $M_w = 7 \cdot 10^4$ (ПЭ-I), $2,4 \cdot 10^5$ (ПЭ-II) и $1 \cdot 10^6$ (ПЭ-III), полученные, как и ранее [5, 6], в двух состояниях — закристаллизованным при 393 К (тип К) и закаленном из расплава при 178 К (тип З). На основе анализа малоугловых фоторентгенограмм [7] в образцах определяли большой период L , толщины кристаллического сердечника l_c , межламельярной области l_a и степень кристалличности χ_p . Калориметрические измерения проводили на калориметре DSC-2 «Perkin – Elmer». Температурную шкалу калибровали по точкам плавления льда (273,1 К) и индия (429,7 К), а шкалу теплового потока — по теплоемкости сапфира. Определяли изменение теплоемкости $\Delta C_p(T)$, температуры максимумов пиков плавления $T_{\text{пл}}$, интервалы плавления $\Delta T = T_2 - T_1$ (рис. 1), а по площади пика (заштрихована на рис. 1) — энталпию плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ и степень кристалличности

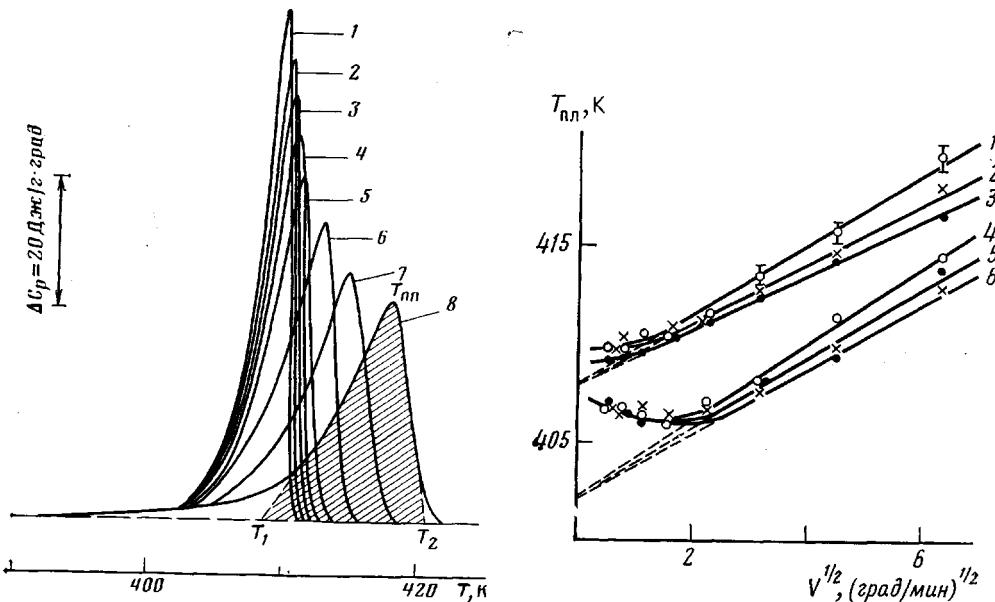


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Типичные пики плавления ПЭ ($\bar{M}_w=7 \cdot 10^4$, кристаллизация при 393 К, 6 ч) при скоростях нагревания 0,31 (1); 0,62 (2); 1,25 (3); 2,5 (4); 5 (5); 10 (6); 20 (7) и 40 град/мин (8)

Рис. 2. Зависимости температур плавления ПЭ с $\bar{M}_w=7 \cdot 10^4$ (1, 4); $2,4 \cdot 10^5$ (2, 5) и $1 \cdot 10^6$ (3, 6), закристаллизованного при 393 К (1–3) или закаленного (4–6), от скорости нагревания

$x_t = \Delta H_{\text{пл}} / \Delta H_{\text{пл}}^0$, где $\Delta H_{\text{пл}}^0 \approx 4,1$ кДж на моль CH_2 -групп – энталпия плавления совершенного кристалла ПЭ [2]. На этой основе были рассчитаны и другие термодинамические характеристики. Использовали образцы массой 1–5 мг. Для получения истинных значений $T_{\text{пл}}^*$ и $\Delta T_{\text{пл}}^*$, как и в работах [3, 8, 9], все опыты проводили при вариации скорости нагревания V в пределах 0,31–40 град/мин с экстраполяцией линейных участков зависимостей $T_{\text{пл}}(V^{1/2})$, $T_1(V^{1/2})$ и $T_2(V^{1/2})$ к $V=0$. Ошибка определения температуры не превышала 0,5°, а $\Delta H_{\text{пл}} \pm 4\%$. Для удаления неупорядоченной компоненты образцы ПЭ обрабатывали концентрированным раствором HNO_3 (в течение 80 ч при 353 К).

Типичные асимметричные эндотермы плавления ПЭ, полученные при разных скоростях нагревания, приведены на рис. 1. Наблюдаемые значения $T_{\text{пл}}$ и $\Delta T_{\text{пл}} = T_2 - T_1$ зависят от скорости нагревания; при $V=40$ град/мин $T_{\text{пл}} > T_{\text{пл}}^0 = 415$ К, где $T_{\text{пл}}^0$ – равновесная температура плавления бесконечно большого кристалла ПЭ (в принятых условиях опыта эта величина не имеет физического смысла).

Зависимости $T_{\text{пл}}(V^{1/2})$, $T_1(V^{1/2})$ и $T_2(V^{1/2})$ линейны в достаточно широком интервале скоростей сканирования; отклонения от линейности при малых V более значительны у закаленных образцов (рис. 2) вследствие рекристаллизации метастабильных ламелей в ходе опыта [2, 10]. Экстраполированные значения $T_{\text{пл}}^*$ и $\Delta T_{\text{пл}}^*$ (при $V=0$) для всех изученных образцов приведены в таблице.

Оказалось, что истинные температуры плавления линейного ПЭ зависят только от температуры кристаллизации ($T_{\text{пл}}^* = 402 \pm 0,5$ К у закаленных и $408 \pm 0,5$ К у отожженных образцов) и не зависят от ММ (в пределах значений $\bar{M}_w = 7 \cdot 10^4$ – $1 \cdot 10^6$). Интервал плавления $\Delta T_{\text{пл}}^*$ увеличивается от 4 до 10 К с ростом ММ и степени переохлаждения расплава при кристаллизации и одновременно снижается x_t (таблица). Уменьшение $T_{\text{пл}}^*$ при закалке обусловлено прежде всего понижением толщин ламелей – значение l_k и L (таблица), поскольку по уравнению Томсона – Гиббса [2]

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}^0 \left(1 - \frac{2\gamma_l}{\Delta H_{\text{пл}}^0 l} \right), \quad (1)$$

Характеристики ламелей ПЭ по данным ДСК и рентгеновского анализа

Образец,	\bar{M}_w	$T_{\text{пл}}^{\text{и}}$, К	$\Delta T_{\text{пл.}}$, К	$\cdot 10^{-1}$ $\Delta H_{\text{пл.}}$, кДж/кмоль	χ_T	χ_p	L	l_K	l_a	v	γ_l	q_l	S_l , $\frac{\text{эрг}}{\text{см}^2 \cdot \text{К}}$	
					%									
ПЭ-I-К	$7 \cdot 10^4$	408	4	2,35	80	50	370	185	185	170	210	46	440	0,97
ПЭ-I-К-Т	$7 \cdot 10^4$	405	3	2,44	87	—	—	—	—	220 450	275 560	—	—	—
ПЭ-II-К	$2,4 \cdot 10^5$	408	5	2,14	73	50	390	195	195	135	170	48	620	1,40
ПЭ-III-К	$1 \cdot 10^6$	408	10	1,51	51	50	335	170	165	70	90	42	970	2,27
ПЭ-I-З	$7 \cdot 10^4$	402	5	1,51	51	50	230	115	115	130	160	53	650	1,49
ПЭ-II-З	$2,4 \cdot 10^5$	402	6	1,47	50	45	235	105	130	110	135	48	620	1,42
ПЭ-III-З	$1 \cdot 10^6$	402	10	1,24	43	45	210	95	115	66	83	43	640	1,49
Монокристаллы [4]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	77,5 (89±5)	420±40	0,83±0,1
Облученный линейный ПЭ [13]	$1 \cdot 10^6$	312	30	0,30	10	—	—	25	—	14	18	73	210	0,44

Примечание. Значения γ_l определены исходя из значений l_K ; значение γ_l в скобках для монокристаллов ПЭ рассчитывали в работе [4] исходя из величины L . Погрешность оценки значений L , l_K , l_a , v , q_l , γ_l и S_l составляет 10–15%.

где γ_i — свободная поверхностная энергия, l — толщина кристалла; для ПЭ $\Delta H_{\text{пл}}^0 \approx 4,1 \text{ кДж/моль} \approx 2,94 \cdot 10^9 \text{ эрг/см}^2$.

Значительная ширина наблюдаемых пиков плавления полимеров может быть обусловлена тремя причинами. Первая из них — термическое запаздывание при конечном значении V . При исключении этого методического фактора величина $\Delta T_{\text{пл}}^*$ может отражать, согласно работе [1], дисперсию толщин ламелей. Однако для изменения температуры плавления на 5–10 К толщина ламелей должна измениться не менее чем вдвое. Но, по рентгеновским данным, например в образцах ПЭ типа К содержится лишь 5–10% аномально тонких ламелей толщиной 50–100 Å [5], и ими нельзя объяснить наблюдаемые нами значения $\Delta T_{\text{пл}}^*$. Следует отметить, что при кристаллизации из разбавленных растворов дисперсия толщины полимерных кристаллов мала ($\pm 5\%$) даже при широкой вариации ММ и ММР [11] и для них, согласно работе [1], следовало бы ожидать $\Delta T_{\text{пл}}^* \ll 1^\circ$, однако пики плавления таких кристаллов все же достаточно широки.

Другая физическая причина существенной ширины интервала плавления $\Delta T_{\text{пл}}^*$ — его связь с параметром кооперативности процесса плавления v . Согласно работе [2], плавление кристалла начинается с его боковой грани от места дефекта (конца цепи, складки и т. п.) и происходит путем последовательного отделения участков цепей в направлении, перпендикулярном оси кристалла. Минимальная последовательность звеньев в цепи, переходящая как целое из кристалла в состояние статистического клубка в расплаве, отвечает «элементарному акту» процесса плавления — параметру внутрицепной кооперативности. В работе [12] рассмотрена принципиальная возможность оценки v по величине интервала плавления полимера применительно к переходу типа порядок — беспорядок (спираль — клубок)

$$v = \frac{2RT_{\text{пл}}^2}{\Delta T_{\text{пл}}\Delta H} \quad (2)$$

Здесь R — газовая постоянная, а параметр ΔH имеет смысл изменения энергии межмолекулярного взаимодействия (в расчете на повторяющееся звено) при фазовом переходе, вносящего главный вклад в энталпию плавления [2], что позволяет в первом приближении считать $\Delta H \approx \Delta H_{\text{пл}}^0$.

В таблице приведены значения v для плавления образцов ПЭ, выраженные числом звеньев $N_{\text{чи}}$ или длиной участка цепи; расчет сделан по соотношению (2) с использованием экспериментально найденных величин $T_{\text{пл}}^*$ и $\Delta T_{\text{пл}}^*$. Видно, что величины v для изотропного ПЭ с разной ММ и предысторией различны, но в первом приближении соответствуют толщине кристаллического сердечника ламелей l_k (таблица). Это соответствие оказывается удовлетворительным и для ПЭ, облученного электронами, значения $T_{\text{пл}}^* = 312 \text{ К}$ и $\Delta T_{\text{пл}}^* \approx 30 \text{ К}$ для которого взяты из работы [13]. В этом случае $l_k \approx 25 \text{ Å}$ была оценена по величине $T_{\text{пл}}^*$, отвечающей температуре плавления кристаллов парафинов, содержащих в молекуле $\sim 20 \text{ CH}_2-групп; полагали, что неупорядоченная компонента не оказывает влияния на $T_{\text{пл}}^*$.$

Удовлетворительное соответствие величин v и l_k позволяет заключить, что для образцов изотропного линейного ПЭ, закристаллизованных из невозмущенных растворов или расплавов с образованием складчатых кристаллов, даже при незначительной дисперсии их толщин интервал плавления не может быть меньше $1,5\text{--}2^\circ$. Если соответствие v и l_k подтверждается на других полимерных кристаллах, то ДСК можно будет использовать как способ ориентировочной оценки их толщины.

Интересные результаты были получены на образцах ПЭ-I, подвергнутых травлению в HNO_3 . На рис. 3 представлены зависимости χ_t образцов ПЭ-I-К и ПЭ-I-З от длительности травления $t_{\text{тр}}$. Величина χ_t резче возрастает у закаленного образца; в обоих случаях при $t_{\text{тр}} \approx 70 \text{ ч}$ достигается максимум $\chi_t \approx 85\%$, после чего χ_t уменьшается. Форма кривых на рис. 3 связана, очевидно, с влиянием двух процессов, происходящих при травлении: удалением нерегулярных петель и проходных цепей (χ_t растет) и

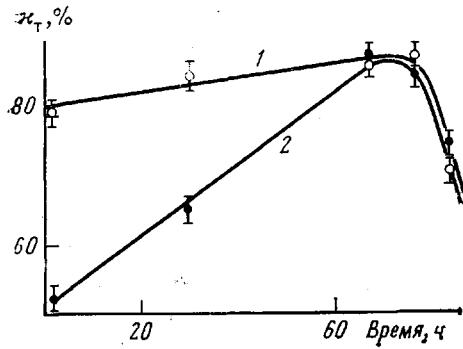


Рис. 3

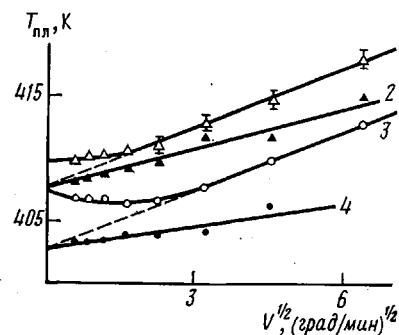


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость степени кристалличности закристаллизованного при 393 К (1) или закаленного (2) образцов ПЭ с $M_w = 7 \cdot 10^4$ от длительности травления в HNO_3 при 353 К

Рис. 4. Зависимости температур плавления ПЭ с $M_w = 7 \cdot 10^4$ от скорости нагревания для закристаллизованного при 383 (1, 2) и закаленного (3, 4) образцов до (1, 3) и после травления (2, 4)

разрыхлением кислотой приповерхностных слоев кристаллических сердечников (χ_r снижается). Возможно, также, что достижение $\chi_r = 100\%$ вообще затруднительно ввиду существования в кристалле переходного слоя толщиной до 40 Å, плотность которого является промежуточной между плотностями кристалла и неупорядоченной фазы [14]. У травленых образцов рекристаллизация (утолщение ламелей) при нагревании невозможна, отсюда и строго линейный ход зависимости $T_{\text{пл}}(V^{1/2})$ при всех V (рис. 4). При этом эффекты увеличения $T_{\text{пл}}$ с ростом V («перегревания кристаллов») также уменьшаются: так, при $V=20$ град/мин $T_{\text{пл}}$ всего на 3–4° – превышает $T_{\text{пл}}^u$.

Можно было думать, что перегревы объясняются задерживающим плавление влиянием проходных цепей [2]. Однако на самом деле основной причиной является использование относительно больших масс. Данные, полученные на ориентированном ПЭ [9], показывают, что при использовании образцов малой массы ($m \leq 1$ мг) эффекты перегревания столь же малы и в присутствии проходных цепей. Это означает, что перегревы в большей мере обусловлены методической причиной – термическим запаздыванием. Рисунок 4 показывает также, что отмечавшееся при определенной скорости V снижение $T_{\text{пл}}$ ПЭ после травления [2], по-видимому, кажущееся: температуры $T_{\text{пл}}^u$ (при $V=0$) одинаковы для исходного ПЭ и образцов, подвергнутых травлению, т. е. петли и проходные цепи в блочном ПЭ практически не влияют на $T_{\text{пл}}^u$ кристаллических сердечников ламелей.

Обнаружено, что после травления пик плавления отожженных образцов ПЭ-І-К (ПЭ-І-К-Т в таблице) раздваивается (рис. 5) и может быть разделен на пики с $T_{\text{пл},1}^u = 405$ К и $\Delta T_{\text{пл}}^u \approx 3$ К, и $T_{\text{пл},2}^u = 408$ К и $\Delta T_{\text{пл},2}^u \approx 1,5$ К. Параметр кооперативности v для первого из них оказался близким к l_k , а для второго равен $L+l_k$ (таблица). Согласно работе [6], в образцах ПЭ-І-К ~60% цепей, выходящих из кристаллитов, являются проходными и в основном выпрямленными. Равенство $v=L+l_k$ для значительной доли ламелей подтверждает присутствие участков с так называемой «двойной складкой», для которых параметр кооперативности охватывает два кристаллических сердечника и соединяющий их транс-участок цепи. Наличие пика плавления с $v \approx 560$ Å позволяет полагать, что двойные складки расположены не хаотически по поверхности ламели, а образуют фибрillоподобные области, скрепляющие две ламели. Этот вывод согласуется с заключениями, сделанными ранее [6], а также с электронно-микроскопическими наблюдениями образования фибрилляторных кристаллических связок при кристаллизации смеси ПЭ – парафин [15].

Если сопоставить значения χ в одних и тех же образцах ПЭ, полученные разными методами (ДСК, рентгеновского рассеяния (таблица), ди-

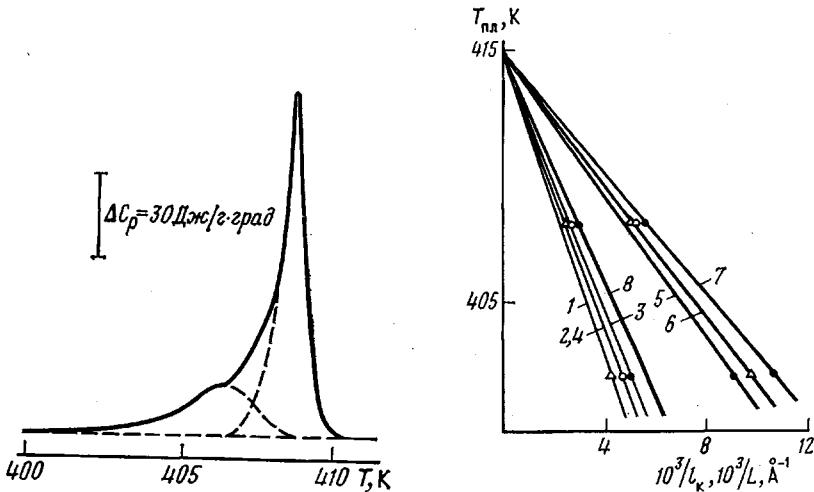


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Типичный пик плавления ПЭ с $M_w=7 \cdot 10^4$ (кристаллизацию осуществляли при 393 К, в течение 6 ч) после травления в HNO_3 ($V=1,25$ град/мин)

Рис. 6. Зависимости истинных температур плавления ПЭ от величины большого периода (1–4) или толщины кристаллического сердечника ламели (5–8) для образцов с $M_w=7 \cdot 10^4$ (1, 5); $2,4 \cdot 10^5$ (2, 6); $1 \cdot 10^6$ (3, 7) и для кристаллов, выращенных из раствора (4, 8)

латометрии и ЯМР [6]), то различие оказывается особенно большим для ПЭ-I-К – $\gamma_i \approx 50\text{--}60\%$, а все прочие методы дают $\sim 80\%$. Это объясняется, очевидно, тем, что рентгеновские методы характеризуют участки только с действительно трехмерным порядком, а другие методы учитывают также вклад выпрямленных, параллельных друг другу проходных цепей, расположенных в аморфной фазе.

На основании экспериментальных данных вычислена ряд термодинамических характеристик поверхности ламелей γ_i , q_i и S_i . Значения γ_i для ряда полимеров были получены по скорости кристаллизации из расплава в работе [16]. Все три параметра известны только для ламелярных кристаллов ПЭ, выращенных из разбавленных растворов [4] (таблица).

Величина γ_i в складчатых кристаллах содержит в отличие от обычных низкомолекулярных кристаллов компоненты, связанные с работой, затраченной на образование складки – изменение конформации цепи и ее деформацию. Она особенно значительна в случае регулярных складок, вследствие изменения валентных углов и длин связей в месте складывания [17]. В случае складчатых кристаллов ПЭ, выращенных из растворов, γ_i оценивают для поверхностей, параллельной и перпендикулярной направлению цепей: $\gamma_i \approx 10\text{--}15$ и 89 ± 5 эрг/см² соответственно, а для аморфного ПЭ $\gamma_i = 36$ эрг/см² [2, 18]. Величину γ_i определяли по уравнению (1), исходя из значений $T_{\text{пл}}^0 = 415$ К и $T_{\text{пл}}^*$ (таблица). Для полимерных кристаллов за толщину ламели обычно принимают большой период L [4]. Однако при расчетах, как показывает теория [19], корректнее исходить из величин l_k : если для монокристаллов ПЭ различие между L и l_k невелико, ($\approx 10\text{--}15\%$ [14]), то в случае блочных образцов $l_k \approx L/2$ (таблица).

На рис. 6 приведены зависимости $T_{\text{пл}}$ в функции $1/L$ и $1/l_k$ для изученных образцов, а также для монокристаллов ПЭ, выращенных из раствора (по данным работы [4]). Если расчет γ_i производить по L (прямые 1–4), то во всех случаях $\gamma_i \approx 90\text{--}100$ эрг/см² и создается впечатление, что γ_i кристалла не зависит от способа его выращивания (расплав, раствор), ММ, условий кристаллизации. Однако более корректные оценки по l_k (рис. 6, прямые 5–8 и таблица) приводят к иному заключению.

Значения γ_i для блочного ПЭ оказываются намного ниже, чем для ламелярных монокристаллов; в наибольшей мере – до уровня ~ 40 эрг/см², близкого к γ_i аморфного ПЭ (36 эрг/см²), уменьшается этот параметр у

высокомолекулярных образцов. Этот результат физически ясен. Согласно работам [5, 6], в ПЭ с $\bar{M}_w=1 \cdot 10^6$ поверхностные слои ламелей наиболее «рыхлые», доля длинных нерегулярных петель и свернутых проходных молекул максимальна и это должно приводить к малой энергии, связанной со складыванием цепей. Примечательно, что сшивание цепей в неупорядоченной фазе при облучении ПЭ с $\bar{M}_w=1 \cdot 10^6$ приводит к увеличению γ_l до уровня, характерного для монокристалла (таблица).

Поверхностная энталпия ламелей ПЭ q_l определялась нами по соотношению [4]

$$\Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}}^0 - \frac{2q_l}{l} = \Delta H_{\text{пл}}^0 - \frac{2,5q_l}{l_k}, \quad (3)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ — экспериментальные значения энталпии плавления образцов, а l — число CH_2 -групп в цепи по толщине кристаллического сердечника. Как видно из таблицы, только в случае ПЭ-I-К энталпия q_l такая же, как у монокристалла. Более рыхлое строение неупорядоченных областей в других блочных образцах ПЭ привело к увеличению q_l в 1,5—2 раза. При облучении (сшивании) ПЭ величина q_l резко снижается и становится меньше, чем у монокристалла.

Характерно также изменение S_l , оцененной из соотношения

$$\gamma_l = q_l - T_{\text{пл}} S_l \quad (4)$$

Известно [18], что регулярные складки не вносят существенного вклада в S_l . Обедненным конформационным набором и низкой энтропией характеризуются и выпрямленные проходные цепи. Наибольший вклад в S_l кристалла должны вносить длинные петли, свернутые проходные цепи, длинные концы молекул. Из данных ДСК и ЯМР следует, что этих фрагментов меньше всего в ПЭ-I-К и больше всего у высокомолекулярного ПЭ-III [5, 6]. Оценка S_l вполне согласуется с этими данными. Как видно из таблицы, величина S_l для ПЭ-I-К лишь немного выше, чем в монокристалле, а в остальных случаях и особенно с увеличением ММ в отожженных образцах S_l возрастает в 2–3 раза. Сшивание цепей ПЭ при облучении резко уменьшает S_l . Таким образом, термодинамические параметры поверхности ламелей в блочном ПЭ дают дополнительную информацию о межламельярных областях, согласующуюся с их оценкой по релаксационным характеристикам [5].

ЛИТЕРАТУРА

- Годовский Ю. К. Термофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
- Вундерлих Б. Физика макромолекул. Плавление кристаллов. М.: Мир, 1984, т. 3. 479 с.
- Illers K. Европ. Polymer J., 1974, v. 10, № 10, p. 911.
- Roe R., Bair H. Macromolecules, 1970, v. 3, № 4, p. 454.
- Берштейн В. А., Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 4, с. 770.
- Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марихин В. А., Мясникова Л. П. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 693.
- Ашеров Б. А., Гильбург Б. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 894.
- Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Белов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 759.
- Берштейн В. А., Савицкий А. В., Егоров В. М., Демичева В. П. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 2, с. 113.
- Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972. 236 с.
- Вундерлих Б. Физика макромолекул. Кристаллическая структура, морфология, дефекты. М.: Мир, 1976, т. 1. 623 с.
- Френкель С. Я. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1974, т. 2, с. 128.
- Берштейн В. А., Егоров В. М., Егорова Л. М., Сироткина В. А., Сирота А. Г. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 9, с. 1810.
- Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 240 с.
- Keith H., Padden F., Vadimsky R. J. Polymer Sci. A-2, 1966, v. 4, № 1, p. 267.
- Godovsky Yu. K., Slonimsky G. L. J. Polymer Sci. A-2, 1974, v. 12, № 6, p. 1053.
- Petraccone V., Allegra G., Corradini P. J. Polymer Sci. C, 1972, № 38, p. 419.

18. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Зарождение, рост и отжиг кристаллов. М.: Мир, 1979, т. 2, 573 с.
19. Hoffmann J., Lauritzen J., Passaglia E., Ross G., Frolen L., Weeks J. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1969, B. 231, N. 1/2, S. 564.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
13.III.1985

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF LAMELLAS
AND THEIR SURFACE IN BULK POLYETHYLENE
FROM THE DATA OF DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

Marikhin V. A.; Bershtein V. A., Yegorov V. M., Myasnikova L. P.

S u m m a r y

Melting of samples of isotropic linear PE of various MM crystallized in various conditions and samples without the nonordered component being removed by etching has been studied by DSC method. The obtained thermodynamic characteristics are compared with geometric parameters of lamellas. The nonordered component of PE practically does not affect its true melting point. The parameter of the intrachain cooperative melting has been evaluated corresponding to the thickness of the crystalline lamella core. The possibility of formation of double folds is confirmed. The obtained values of the surface energy, enthalpy and entropy of lamellas depend on MM and pre-history of a sample and are differed essentially from corresponding characteristics of monocrystals growed from solutions.