

УДК 541.64.536.7

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПЛАВЛЕНИЯ НАСЦЕНТНЫХ ПОРОШКОВ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА РАЗНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ¹

© 1999 г. В. М. Егоров*, Е. М. Иванькова*, В. А. Марихин*, Л. П. Мясникова*,
А. А. Баулин**

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

** Открытое акционерное общество "Пластполимер"
195108 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 32

Поступила в редакцию 30.11.98 г.
Принята в печать 02.03.99 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы особенности плавления насcentных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена, синтезированных на разных катализитических системах. Установлена связь параметров пика плавления с надмолекулярной структурой полимера – наибольшие энталпия и температура плавления наблюдаются в образцах, содержащих фибриллярные образования; наименьшие степень кристалличности и температура плавления характерны для насcentных порошков с ламелярной морфологией.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительное внимание стали уделять изучению надмолекулярной структуры (НМС) насcentных порошков, образующихся в процессе синтеза ряда полимеров, поскольку было замечено влияние типа порошков на свойства конечных изделий, получаемых методами твердофазной экструзии, литья под давлением, ориентационной вытяжки и т.п. [1–5]. В определенной мере это представляется несколько неожиданным, поскольку, казалось бы, всякая "память" об исходной структуре насcentных порошков должна была бы быть потеряна в процессе переработки, включающей в себя плавление или растворение исходного материала (экструзия расплава, литье под давлением, прядение из геля).

Известно, что характер НМС в волокнах и пленках ПЭВП, формирующийся при охлаждении из расплава или высаживании из геля, существенно влияет на способность полимеров к ориентационному упрочнению и соответственно на их механические свойства в предельно-ориентированном

состоянии [6–8]. Это связано как с особенностями строения кристаллического сердечника и поверхностей складывания индивидуальных ламелей, так и со степенью связанности ламелей между собой. Логично предполагать поэтому, что может существовать какая-то связь между НМС насcentных порошков и НМС сформованного из них материала.

Для понимания механизма "генетической памяти" и выявления тех основных элементов НМС, которые влияют на особенности поведения полимеров при их последующей переработке, необходимо знание тонкой надмолекулярной структуры, образующейся в процессе синтеза и одновременной кристаллизации полимера. Выяснение механизма передачи информации от продуктов синтеза к продуктам переработки представляет сейчас не только научный, но и практический интерес в связи с попытками наладить технологию переработки полимеров, минуя стадию перекристаллизации насcentного полимера.

В настоящей работе методом СЭМ и ДСК проведены исследования насcentных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), полученных на разных катализитических системах.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33264а).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов СВМПЭ проводили супензионным способом в среде гептана по методике [9]. Использовали классические ($TiCl_4$ (ПЭ-I) и $TiCl_3 \cdot 0.3 AlCl_3$ (ПЭ-II)) и нанесенные ($TiCl_4/Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (ПЭ-III) и $TiCl_3 \cdot 0.3 AlCl_3/MgCl_2$ (ПЭ-IV)) циглер-наттовские катализаторы. Характеристики каталитических систем в различных опытах заметно отличались по мольному отношению $Al : Ti$ (почти в 30 раз), по содержанию Ti в катализаторе (также до 30 раз по массе) и по удельной площади поверхности катализатора (до 35 раз). Со-катализатором во всех случаях являлся триэтилалюминий. Соотношения этих параметров в каждом конкретном опыте выбирали таким образом, чтобы M_η синтезированных образцов составляла $(3-4) \times 10^6$ г/моль. Коэффициент полидисперсности, характеризующий полуширину ММР в исследованных образцах ПЭ-ПЭШ, находился в пределах 10–18. Более подробно условия синтеза и характер возникающих НМС будут описаны в отдельной статье.

Микрофотографии частиц порошков, прикрепленных к металлической подложке проводящим клеем, были сделаны на растровом электронном микроскопе DSM-996. Образцы предварительно напыляли золотом путем катодного распыления. Толщина слоя не превышала 10–20 нм. Теплофизические характеристики в температурном диапазоне 220–500 К исследовали методом ДСК на калориметре DSC-2 "Perkin-Elmer" при варьировании скоростей от 0.3 до 10 град/мин. Температурную шкалу калибровали по точкам плавления льда (273.1 К) и индия (429.7 К), а шкалу теплового потока – по теплоемкости сапфира. Для всех исследованных образцов СВМПЭ находили температуры максимумов пиков плавления $T_{пл}$ и интервалы плавления $\Delta T = T_2 - T_1$. Энтальпию плавления $\Delta H_{пл}$ определяли по площади пика плавления, степень кристалличности – из соотношения $\chi = \Delta H_{пл}/\Delta H_{пл}^0$, где $\Delta H_{пл}^0 = 4.1$ кДж/моль СН₂-групп, т.е. энталпия плавления совершенного кристалла ПЭ [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены электронные микрофотографии структуры исследованных насcentных порошков СВМПЭ. Можно видеть, что тип каталитической системы радикально влияет на характер НМС, возникающей во время синтеза. При использовании традиционного, наиболее простого циглер-наттовского катализатора $TiCl_4$ возникали конгломераты размером в десятки и сотни микрон (рис. 1а). При большем увеличении удается обнаружить, что эти частицы состоят из насложенных друг на друга ламелей (структура типа кочана капусты). Использование более сложного традиционного циглер-наттовского катализатора $TiCl_3 \cdot 0.3 AlCl_3$ приводит к образованию совершенно иной, весьма сложной НМС, состоящей из большого числа тонких перепутанных фибрилл диаметром от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров, наряду с которыми присутствуют весьма необычные, не наблюдавшиеся ранее спиральные образования (напоминающие телефонные шнуры) существенно больших размеров, диаметром ~1 мкм и длиной в десятки микрон (рис. 1г).

Из электронных снимков следует, что объемные доли полимера и в тех, и в других типах структурных элементов примерно одинаковы. Okазалось, что эти же катализаторы после нанесения их на другие вещества приводят к возникновению совершенно иных морфологических форм. Как видно из рис. 1б, использование каталитической системы $TiCl_4/Al_2O_3 \cdot SiO_2$ в отличие от первого случая (рис. 1а) способствует образованию специфических, компактных частиц диаметром в несколько сотен микрон, представляющих собой трехмерную сетку из тонких фибрилл с поперечными размерами в десятки и сотни нанометров, пучки которых через каждые 10–20 мкм объединяются в своеобразные узлы, имеющие свою сложную структуру.

В случае каталитической системы $TiCl_3 \cdot 0.3 AlCl_3/MgCl_2$ возникают лишь крупные конгломераты размером в несколько сотен микрон, состоящие в основном из сильно перепутанных длинных спиралевидных образований диаметром в единицы микрон (рис. 1в). Фибриллы, в изобилии присутствующие в порошке, синтезированном на нанесенном катализаторе $TiCl_4/Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (рис. 1б), в этом случае не наблюдаются.

Таким образом, в зависимости от типа каталитической системы можно получить насcentные порошки СВМПЭ примерно одинаковых ММ и ММР, но радикально отличающихся по своей морфологии. Внешний вид НМС (ламели, фибриллы, спирали) позволяет предполагать различный характер укладки макромолекул в них в процессе синтеза кристаллизации. Для ламелярных структур (рис. 1а) наиболее вероятной является складчатая конформация цепей, тогда как для фибриллярных единиц можно предположить структуры из выпрямленных макромолекул. Что касается характера упаковки макромолекул в спиралевидных образованиях – а priori трудно что-либо предположить. Электронно-микроскопические снимки этих морфологических единиц при больших увеличениях показывают, что спирали как бы

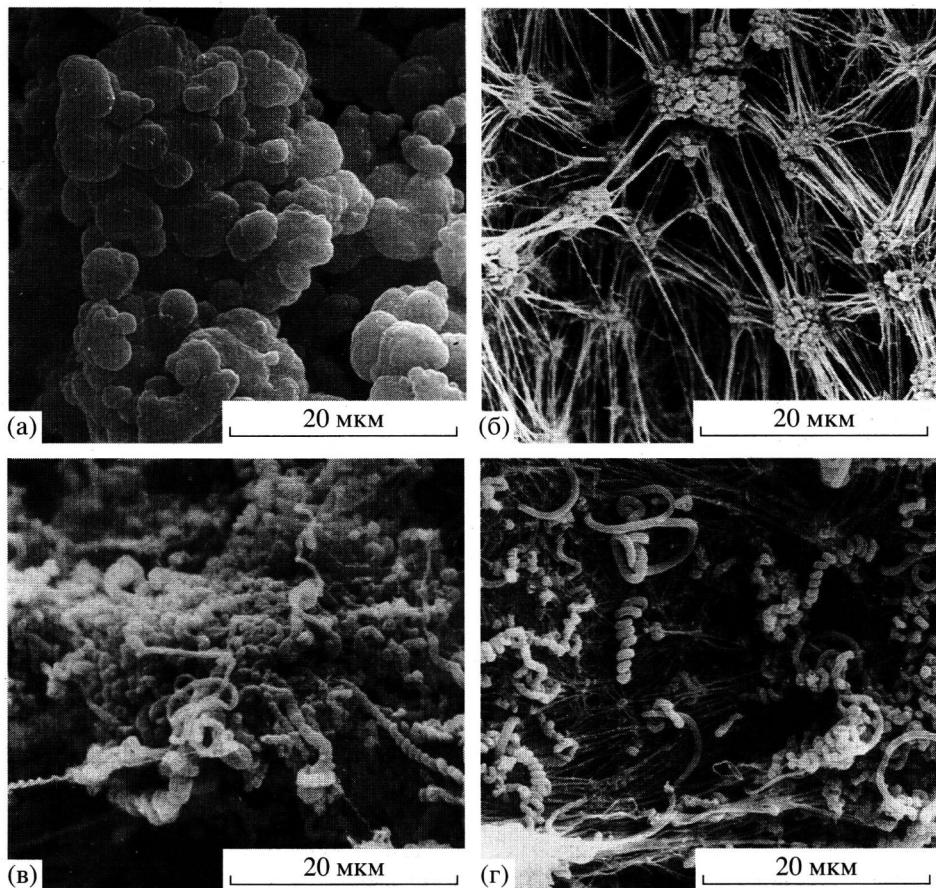


Рис. 1. Сканирующие микрофотографии насцентных порошков сверхвысокомолекулярных ПЭ-І (а), ПЭ-ІІ (б), ПЭ-ІІІ (в) и ПЭ-ІV (г). $\times 2000$.

собраны из ламелей, т.е. и в данном случае высока вероятность наличия складчатой конформации макромолекул.

Ранее нами было показано [11], что метод ДСК позволяет проводить диагностику НМС полимеров, включая выявление особенностей строения кристаллического сердечника и складчатой структуры индивидуальных ламелей, а также степени их связанности. В настоящей работе изучение методом ДСК процесса плавления насцентных порошков СВМПЭ также позволило с большей определенностью сделать заключения о характере упаковки макромолекул в этих структурах.

На рис. 2 представлены кривые ДСК для исследованных образцов, полученные при одной скорости нагревания ($v = 1.25$ град/мин) в сравнительно узком температурном диапазоне 370–420 К. Несмотря на то, что параметры тепловых эффектов, определяемые по кривым ДСК, полученным при одной скорости сканирования, содержат методическую погрешность, качественное сравнение этих параметров для различных образцов допусти-

мо. Из рисунка видно, что все характеристики эндотермического пика – значения температуры в максимуме пика плавления, ширина пика плавления $\Delta T = T_2 - T_1$, его крутизна со стороны высоких температур, а также температура плавления и величина эндотермического “плеча”, примыкающего к пику плавления со стороны низких температур, различны для разных типов НМС насцентных порошков.

Известно [12], что параметры пиков плавления, определяемые методом ДСК, зависят от эффектов термического запаздывания, которые определяются скоростью сканирования, массой образцов и структурной реорганизацией полимера (особенно при низких скоростях нагревания). Для нахождения так называемых истинных значений $T_{\text{пл}}^{\text{и}}$ и $\Delta T_{\text{пл}}^{\text{и}}$, нужно экстраполировать зависимости $T_{\text{пл}} = f(v^{1/2})$ и $\Delta T_{\text{пл}} = f(v^{1/2})$ к нулевой скорости нагревания.

На рис. 3 представлены полученные в работе подобные зависимости при вариации скоростей нагревания от 0.3 до 10 град/мин. Видно, что зависимости $T_{\text{пл}} - v^{1/2}$ и $T_2 - v^{1/2}$ линейны, что указывает

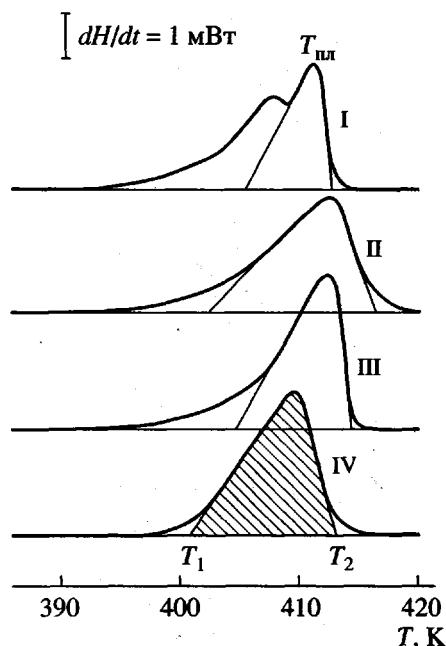


Рис. 2. Кривые ДСК образцов ПЭ-І–ПЭ-ІV, полученные при нагревании со скоростью 10 град/мин.

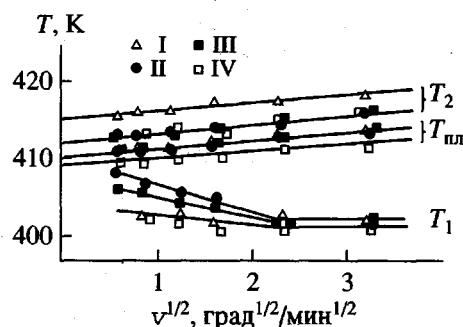


Рис. 3. Зависимость $T_{\text{пл}}$, T_1 и T_2 от скорости нагревания образцов ПЭ-І–ПЭ-ІV.

на отсутствие структурных изменений в насcentных порошках во время плавления кристаллических участков НМО при сканировании в приборе ДСК. Экстраполяция линейных зависимостей к $v = 0$ дает для образцов ПЭ-І, ПЭ-ІІ и ПЭ-ІІІ истинные значения $T_{\text{пл}}^{\text{и}} = 410 \pm 0.5$ К. Для ПЭ-ІV $T_{\text{пл}}^{\text{и}} = 408$ К. Температуры конца пика плавления T_2 для ПЭ-І и ПЭ-ІV оказались равными 412 К, тогда как для ПЭ-ІІІ $T_2 = 414$ К, а для ПЭ-ІІ эта температура еще больше: $T_2 = 415$ К. Важно отметить, что приведенные значения параметров пиков плавления для насcentных порошков несколько выше аналогичных величин для образцов ПЭ, закристаллизованных в течение длительного времени (6 ч) из расплава при достаточно высокой температуре (393 К) [11]. Значения T_2

для ПЭ-ІІ уже приближаются к равновесной температуре бездефектного кристалла ПЭ, равной $T_{\text{пл}}^0 = 416 \pm 2$ К [10].

Как видно из рис. 2, в ПЭ-ІІ доля кристаллитов, температура плавления которых находится в интервале 412–415 К, довольно значительна. Известно [10], что такие высокие значения $T_{\text{пл}}$ характерны для ПЭ с элементами НМС в виде кристаллов с выпрямленными цепями (КВЦ) и экспериментально они наблюдались для образцов ПЭ, закристаллизованных при высоком давлении [10], а также для высокоориентированных образцов, получаемых по гель-технологии [13] или по методу Пеннингса [14]. Оценка размера кристалла (величины линейного параметра L) по уравнению Томсона–Гиббса [10] для высоких значений T_2 позволяет говорить о наличии в образцах ПЭ-ІІ и ПЭ-ІІІ кристаллических образований с размерами вплоть до $L \approx 1000$ Å. Если обратиться к рис. 1, можно отметить, что именно в двух типах насcentных порошков присутствуют фибриллярные образования. Это позволяет предположить, что действительно наблюдаемые на снимках фибриллы, образующиеся в процессе синтеза–кристаллизации при использовании определенных катализаторов Циглера–Натта, образованы из достаточно выпрямленных макромолекул.

К выводу относительно возможности кристаллизации с образованием кристаллитов с распрямленными цепями в процессе синтеза ПЭ приходили и другие авторы [15]. В то же время в работе [16] на основании исследований термодинамических характеристик насcentных порошков ПЭ, сшитых электронами перед записью ДСК-термограммы, утверждается, что высокая температура плавления, наблюдаемая для насcentных порошков, обусловлена не наличием в них кристаллов с распрямленными цепями, а быстрой реорганизацией складчатых кристаллов во время нагревания образца в калориметре. Однако с таким утверждением не согласуется линейный ход зависимостей $T_{\text{пл}} - v^{1/2}$ и $T_2 - v^{1/2}$, наблюдаемый для исследованных нами образцов, который, как отмечено выше, свидетельствует об отсутствии рекристаллизационных процессов во время проведения эксперимента. Понижение $T_{\text{пл}}$ сшитого насcentного порошка, с нашей точки зрения, происходит не по причине невозможности перестройки сшитой структуры при нагревании, а все-таки, вероятно, из-за частичной деструкции полимера, вызванной облучением.

В то же время, как следует из рис. 3, зависимости $T_1 - v^{1/2}$ носят нелинейный характер – значения T_1 при уменьшении скорости нагревания

существенно возрастают вследствие рекристаллизационных процессов при перестройке НМС в процессе нагревания. Эти изменения наблюдаются на кривых ДСК (рис. 2) в температурном интервале 390–405 К, где расположено эндотермическое “плечо”, примыкающее к пику плавления. В предыдущих работах на закристаллизованных из расплава образцах ПЭВП [11, 17] нами было показано, что этот тепловой эффект не связан с плавлением кристаллических сердечников ламелей, а обусловлен скачкообразным “размораживанием” сегментальной подвижности в определенных структурных элементах в межламеллярных прослойках, а именно, полностью выпрямленных проходных цепях, связывающих соседние ламели, так называемых двойных-тройных складках.

В работах [17–19] было сделано заключение, что подобные выпрямленные проходные отрезки макромолекул расположены не хаотически в межламеллярных прослойках, а образуют фибрillоподобные области, скрепляющие соседние ламели. Наибольшая относительная доля подобных элементов в насцентных порошках наблюдается в ПЭ-II, в котором, по данным электронной микроскопии (рис. 1б), в процессе синтеза возникают ламеллярные структуры. В работе [17] нами было показано, что наибольшая доля проходных двойных-тройных складок также характерна для ламеллярных образцов ПЭ, закристаллизованных при высоких температурах из расплава в течение длительного времени.

Обращает на себя внимание, что для насцентного порошка ПЭ-I эндотермический пик в области 390–410 К имеет достаточно специфический вид – создается впечатление, что наблюдается как бы наложение двух пиков плавления с разницей температур в максимуме ~3 К (рис. 3). Однако исследование зависимости температур максимумов этих пиков от скорости нагревания выявило существенную разницу физической природы данных процессов.

На рис. 4 представлены кривые ДСК образцов ПЭ-I, полученных при разных скоростях нагревания. Видно, что пики сдвигаются в сторону более высоких температур при увеличении скорости нагревания по-разному. Следовательно, каждому из пиков соответствует своя зависимость $T_{\max} = F(v)$, где T_{\max} – температура максимума пика. Как известно [12], подобные зависимости в аррениусских координатах линейны, если они отвечают процессу, обусловленному движением кинетических единиц с близкими активационными параметрами – энергией активации, активационным объемом, частотным фактором. В нашем случае указанные зависимости для каждого из двух пиков

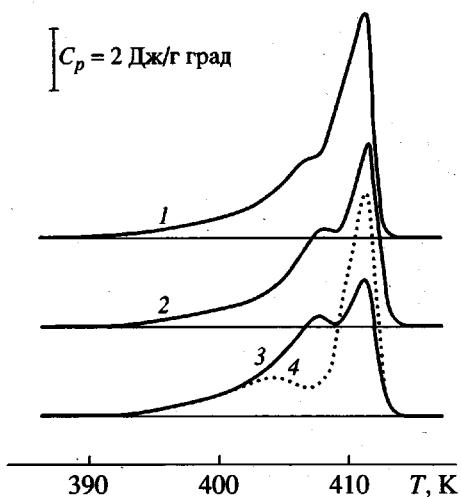


Рис. 4. Кривые ДСК исходных (1–3) и предварительно термообработанного (4) образцов ПЭ-II, полученные при скоростях нагревания 0.31 (1), 0.62 (2) и 1.25 град/мин (3, 4).

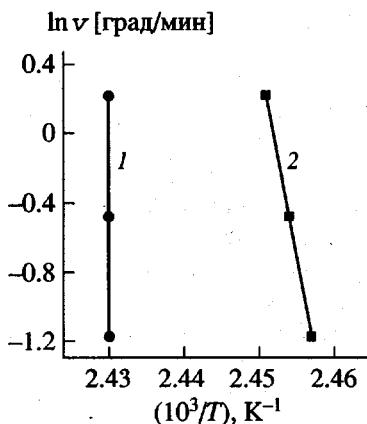


Рис. 5. Зависимость температур максимумов эндотермических пиков на кривых ДСК, представленных на рис. 4, от логарифма скорости нагревания. 1 – $T_{\text{пл}}$, 2 – температура максимума низкотемпературного плеча пика плавления.

оказываются линейными (рис. 5), но имеющими разный наклон. Для пика плавления (зависимость 1) с учетом коррекции на термическое запаздывание эта зависимость оказывается почти вертикальной. По зависимости 2 можно оценить значение энергии активации процесса по соотношению $Q = -R(d \ln v)/d(1/T_{\max})$, где T_{\max} – температура максимума эндотермического “плеча”. Оказалось, что величина Q составляет несколько сотен кДж/моль, что существенно превосходит значения энергии активации размораживания подвижности отдельных кинетических единиц – сопоставимых по размеру с сегментом Куна (для ПЭ $Q \sim 167$ кДж/моль).

Аналогичное явление мы наблюдали ранее и для блочных ламелярных образцов ПЭВП. Высокие значения эффективных значений энергий активации в этой работе были объяснены вкладом кооперативного движения сегментов соседних цепей в фибрилярных межламелярных связках, построенных из достаточно выпрямленных отрезков цепей. Размораживание подвижности в них возможно при температурах вблизи начала плавления кристаллического сердечника ламелей.

В насcentных порошках ПЭ-І эндотермический процесс размораживания кооперативной подвижности наблюдается при более высоких температурах (395–405 К) и соответственно с более высокими эффективными энергиями активации, чем для блочных образцов ПЭВП [17]. По-видимому, такой эффект обусловлен большей выпрямленностью отрезков макромолекул в межламелярных связках в насcentных порошках по сравнению с блочными образцами.

Если рассматривать эти фибриллярные межламелярные связи как зародыши кристаллитов типа КВЦ, можно попытаться осуществить локальную рекристаллизацию на них при дополнительной тепловой обработке при температурах ниже температуры начала плавления наиболее совершенных кристаллических сердечников ламелей. Можно ожидать, что, во-первых, существенно изменится степень кристалличности образца, и, во-вторых, общая энталпия размораживания подвижности в межламелярных связках и плавления кристаллического сердечника должна остаться неизменной, поскольку теплота размораживания первых, по данным [11, 17], практически совпадает с энталпией плавления кристаллитов. Штриховая линия на рис. 4 (при $v = 1.25$ град/мин) демонстрирует ожидаемый эффект – в результате предварительной обработки суммарная энталпия двух пиков практически не изменилась, а произошло перераспределение энталпии на величину $\Delta H = 50$ Дж/г (определенную по площади между пиком плавления и эндотермическим “плечом”). Можно отметить существенное возрастание степени кристалличности образца от 64 до 80%.

По площади эндотермического пика плавления без учета эндотермического “плеча” (разделение проводили с помощью экстраполяции линейного участка переднего, низкотемпературного, фронта пика до базовой линии, рис. 2) определяли энталпию плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ и степень кристалличности образцов $\chi_{\text{ДСК}} = \Delta H_{\text{пл}}/\Delta H_{\text{пл}}^0$. Найдено, что наиболее высокая энталпия плавления (и соответственно максимальная χ) наблюдаются в ПЭ-ІІ ($\Delta H = 228$ Дж/г, $\chi = 78\%$), что представляется достаточно естественным, поскольку этот образец

имеет наиболее высокие значение $T_{\text{пл}}$ и T_2 вследствие наличия значительного числа хорошо выраженных фибриллярных единиц. Повышенные значения $\chi = 75\%$ характерны и для образца ПЭ-ІІ также с фибриллярной морфологией. Несколько ниже значения степени кристалличности для ПЭ-ІV ($\chi = 60\%$). Наименьшие значения $\chi = 54\%$ оказались для ПЭ-І с ламелярной морфологией насcentных порошков. Следует отметить, что сравнительно невысокие значения степени кристалличности насcentных порошков, сравнимые со значениями χ для закристаллизованных из расплава образцов ПЭВП [10, 12], сочетаются с довольно высокими значениями температур плавления ($T_{\text{пл}}, T_2$), что, естественно, связано с существенной разницей НМС, а именно, наличием фибриллярных элементов из выпрямленных молекул.

Таким образом, результаты настоящей работы позволяют сделать вывод, что вариацией характеристик каталитических систем, используемых при химическом синтезе, можно получить полимеры с близкими молекулярными массами и совершенством различными надмолекулярными структурами, т.е. осуществлять синтез полимеров с программируемой тонкой структурой надмолекулярных образований. Это обстоятельство может повысить интерес к практическим попыткам наладить технологию переработки, минуя стадию перекристаллизации насcentного полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ужинова Л.Д., Палеев О.А., Платэ Н.А., Ричонд Б.Г. Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1516.
2. Баулин А.А., Ужинова Л.Д., Платэ Н.А. // Пласт. массы. 1978. № 7. С. 13; Ужинова Л.Д., Баулин А.А., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 1. С. 73.
3. Rotzinger B.P., Chanzy H.D., Smith P. // Polymer. 1989. V. 30. P. 1814.
4. Smith P., Chanzy H.D., Rotzinger B.P. // Polym. Commun. 1985. V. 26. P. 258.
5. Kanamoto T. // Book of Abstracts. 2.2.1. 33 IUPAC Int. Symp. on Macromolecules. Montreal, Canada, 1990.
6. Marikhin V.A., Myasnikova L.P. Structural Basis of High-Strength High-Modulus Polymers in Oriented Polymer Materials / Ed. by Fakirov S. Basel-Heidelberg; New York: Huthig and Wepf Verlag Zug, 1996. Ch. 2. P. 38.
7. Marikhin V.A., Myasnikova L.P. // Prog. Colloid and Polym. Sci. 1993. V. 92. P. 39.
8. Марихин В.А., Мясникова Л.П., Успенский М.Д. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 686.

9. Баулин А.А. Дис. ... д-ра хим. наук. Л.: Пластполимер, 1983.
10. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Плавление кристаллов. М.: Мир, 1984. Т. 3. С. 479.
11. Марихин В.А., Берштейн В.А., Егоров В.М., Мясникова Л.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1983.
12. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
13. Берштейн В.А., Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2380.
14. Smook J., Pennings G. // J. Colloid Polym. Sci. 1984. V. 262. № 9. P. 712.
15. Smith P., Chanzy H.D., Rotzinger B.P. // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. P. 523.
16. Tervoort-Engelen Y.M.T., Lemstra P. // Polym. Commun. 1991. V. 32. № 11. P. 343.
17. Берштейн В.А., Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1637.
18. Егоров Е.А., Жиженков В.В., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Попов А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 693.
19. Веттегренъ В.И., Марихин В.А., Мясников Л.П., Попов А., Бодор Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 914.

Melting of Nascent Powders of Ultra-High-Molecular-Mass Polyethylene Synthesized with Various Catalytic Systems

V. M. Egorov*, E. M. Ivan'kova*, V. A. Marikhin*, L. P. Myasnikova*, and A. A. Baulin**

* Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
ul. Politekhnicheskaya 26, St. Petersburg, 194021 Russia

** NPO Plastpolimer Okhta,
Polyustrovskii pr. 32, St. Petersburg, 195108 Russia

Abstract—The specific features of melting of the nascent powders of ultra-high-molecular-mass polyethylene synthesized with various catalytic systems were studied by differential scanning calorimetry. A correlation between the parameters of the melting peak and the supermolecular structure of the polymer was established: the samples containing fibrillar structures showed the maximum fusion heat and melting temperature, whereas the nascent powders with a lamellar morphology were characterized by the minimum degree of crystallinity and melting temperature.