

УДК 541.64: 532. 78

А.М. МАШУРЯН, Г.Т. ОВАНЕСОВ, З.А. ГРИГОРЯН, П.Г. ПЕТРОСЯН

## ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОМ ОТЖИГЕ

На основе результатов кинетических исследований кристаллизации при кратковременном отжиге полиэтилена (ПЭНП) предложена модель роста дополнительных кристаллитов в пределах межкристаллитных областей фибрилл над рельефной поверхностью регулярных складок основных кристаллитов. Установлены два температурных интервала отжига ПЭНП (348+363,5 и 371+379 К), в которых наблюдается линейная зависимость

$T_{пл}^д$  от  $T_{отж}$ . Аппроксимацией линейных зависимостей  $T_{пл}^д$  от  $T_{отж}$  для различных времен и для двух температурных интервалов отжига определены температуры плавления наиболее совершенных дополнительных кристаллитов:  $T_{пл}^{о,д} = 414\text{К}$  и

$$T_{пл}^{о,д} = 452\text{К}.$$

Отжиг закристаллизованных полимеров изменяет надмолекулярную структуру [1], что и определяет их свойства в интервале температур плавления [1-3]. Совершенствование кристаллитов в процессе отжига оказывает влияние на структуру межкристаллитных областей, в пределах которых предполагается образование мезофазы [4]. При эксплуатации закристаллизованного полимера в результате кратковременных перепадов температуры изменяются его свойства, которые зависят как от молекулярной, так и от надмолекулярной структур. В связи с этим в работе исследовали влияние кратковременного отжига на надмолекулярную структуру полиэтилена (ПЭНП) и особенности его поведения в интервале температур плавления кристаллической фазы.

Изучали ПЭНП марки 153-10к с индексом расплава  $(0,3 \pm 0,05) \text{ г}/10\text{мин.}$ , в котором достигается степень кристалличности  $\alpha \approx 40\%$  [4].

Тепловые эффекты в процессе отжига в интервале температур плавления и кристаллизации исследовали на изотермическом микрокалориметре типа Кальве-200. Навески образцов ПЭНП массой 3,065г аморфизировали при температуре 438 К в течение 45 мин. с последующим естественным охлаждением на воздухе. Кристаллизация полиэтилена происходила при его охлаждении. Затем ПЭНП в цилиндрических алюминиевых сосудах при температуре отжига помещали в микрокалориметр.

Кратковременный отжиг в интервале температур 348 + 379 К осуществляли в микрокалориметре. Особенности плавления кристаллической фазы изучали сразу после отжига на дериватографе типа Паулик-Паулик-Эрдей. Образцы массой 0,64 г нагревали со скоростью 2,5 град/м.

При микрокалориметрических исследованиях и для дериватографа в качестве эталонного вещества использовали  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Микрокалориметрические исследования показали, что в изотермических условиях в начальном периоде отжига наблюдается экзотермический процесс, который

может быть представлен как результат дополнительной кристаллизации ПЭНП. Зависимости теплоты кристаллизации ПЭНП при отжиге от времени приведены на рис. 1. Изменение теплоты кристаллизации при отжиге имеет типичную для полимеров форму.

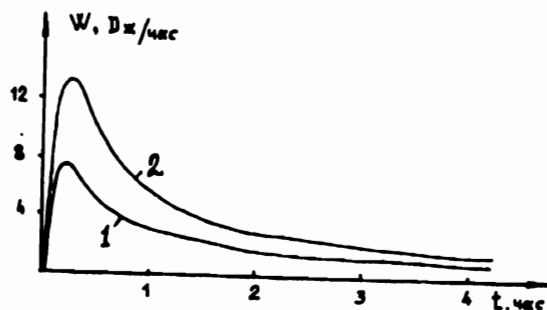


Рис. 1. Зависимость теплоты кристаллизации при температурах отжига  $T_{отж} = 348 \text{ К}$  (1) и  $376,5 \text{ К}$  (2).

На основе кинетических исследований кристаллизации при отжиге была определена теплота кристаллизации, которая проходит через максимум и имеет значения  $3,6 + 5,3$  и  $5,86 + 5,39 \text{ Дж/г}$  соответственно при отжиге в интервалах температур  $348 + 363,5$  и  $371 + 379 \text{ К}$ .

Расчетные значения показателя степени Аврами [1] имеют промежуточное значение между  $n = 1$  и  $n = 2$  и составляют  $n = 1,3 + 1,5$ .

Полученные результаты могут быть представлены как результат развития дополнительных кристаллитов над поверхностью регулярных складок основных кристаллитов в пределах межкристаллитных областей. Развитие дополнительных кристаллитов наиболее полно описывается с учетом рельефа поверхности основных кристаллитов. На рис. 2 приведена модель развития дополнительных кристаллитов (тип II). Естественно предположить, что наиболее вероятным является образование дополнительных кристаллитов в углублениях поверхности основных кристаллитов. На рис. 2 приведены также основные возможные способы упаковки различного типа частей макромолекул в дополнительных кристаллитах, где тип 1 – регулярные складки. Возможные упаковки нерегулярных складок показаны на рис. 2 – тип 2-6, проходных макромолекул – тип 7-9 и концов цепей – тип 10-13. Необходимо отметить, что согласно модели рис. 2 в межкристаллитных областях при отжиге увеличивается число проходных макромолекул, как, например, на рис. 2 (тип 6, 14-16), и происходит выравнивание их по размерам (тип 8, 9).

На основе предлагаемой модели значение показателя степени Аврами  $n = 1,4$  может быть представлено как результат сосуществования двух типов роста: двухмерного и одномерного. Двухмерный рост дополнительных кристаллитов характеризуется складыванием частей макромолекул межкристаллитных областей на себя в дополнительных кристаллитах (рис. 2, тип 16, 6) над поверхностью регулярных складок основного кристаллита. Складывание макромолекул в дополнительном кристаллите происходит в той же плоскости, что и в основном. Одномерный же рост дополнительного кристаллита происходит при установлении дальнего порядка для частей макромолекул межкристаллитных областей без их складывания на себя (рис. 2, тип 12). Сосуществование двух типов упаковки в дополнительном кристаллите возможно для отдельных типов частей макромолекул (например, рис. 2, тип 2, 6, 8, 10, 14 и 15).

Модель роста дополнительного кристаллита (рис. 2) с учетом рельефа поверхности основного кристаллита позволяет также описать дублетность термограмм плавления после отжига, приведенных на рис. 3. Для выбранных промежутков

времени кратковременного отжига температура плавления ( $T_{пл}$ ) основных кристаллитов, составляющая 378 K (основной максимум), не изменяется. Большая дефектность дополнительных кристаллитов по сравнению с основными определяет появление дополнительного пика на термограммах ниже температуры плавления основной кристаллической фазы.

Естественно предположить, что свойства дополнительных кристаллитов зависят от способа упаковки в них частей макромолекул межкристаллитных областей и особенностей рельефа поверхности основного кристаллита (рис. 2). Следовательно,

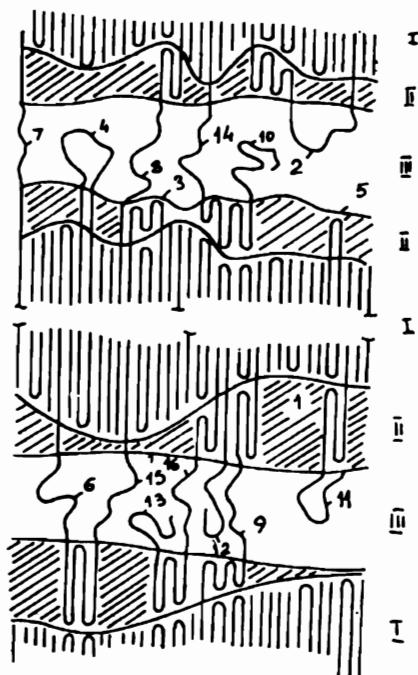


Рис. 2. Модель роста в фибрилле на поверхности основных кристаллитов (зона I), дополнительных кристаллитов (зона II), в пределах межкристаллитных областей (зона III).

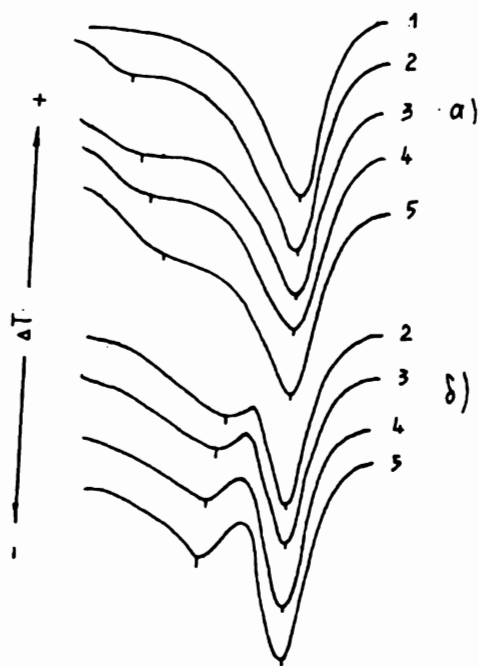


Рис. 3. Термограммы плавления ПЭНП: 1 - закристаллизованного, 2-5 - после отжига при температурах 348 K (а) и 376,9 K(б) в течение времени (в часах): 2 - 0,83; 3 - 3; 4 - 18,67; 5 - 96.

направленное изменение параметров отжига позволяет осуществить рост дополнительных кристаллитов в различного типа углублениях рельефа поверхности основных кристаллитов.

При дискретном изменении температуры отжига в системе образуются различного типа дополнительные кристаллиты, что может приводить не только к дублетности, но и мультиплетности термограмм плавления кристаллической фазы ПЭНП [4,5]. Для дублетных термограмм плавления ПЭНП (рис. 3) изменение дополнительной температуры и времени отжига представлено в таблице.

Дополнительная температура плавления в зависимости от параметров отжига ПЭНП.

$T_{отж}$ K	Дополнительная температура плавления в °K при продолжительности отжига в часах			
	0,83	3	18,67	96
348	353	354	357	359
357	362	363	364,5	366
363,5	367	368	369	372
371	362	361	360	359
376,5	368	367	366	365
379	370	369	368	367

Графическая зависимость дополнительной температуры плавления от температуры отжига при различной его продолжительности приведена на рис. 4. Из таблицы и рис.4 следует разделение температур отжига на два интервала: 348 + 363,5К

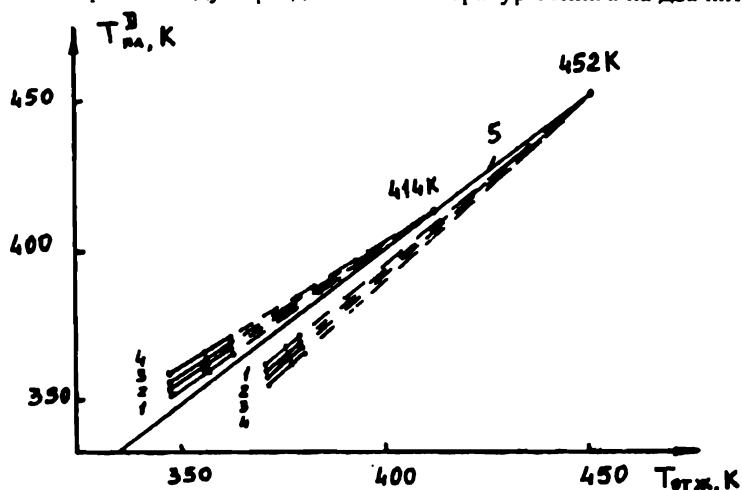


Рис. 4. Зависимость температуры плавления дополнительных кристаллитов

( $T_{пл}^д$ ) от температуры ( $T_{отж}$ ). Продолжительность отжига в часах: 1-0, 83;2-3;3-18,67;4-96

и 5 – когда  $T_{пл}^д = T_{отж}$ .

и 371+ 379 K, в которых наблюдается линейное возрастание дополнительной температуры плавления с ростом температуры отжига. Из рис. 4 (кр. 1-4) вытекает, что линейные зависимости при отжиге в интервале температур 348 + 363,5К аппроксимируются на  $T_{пл}^д = T_{отж}$ , что, как и для основных кристаллитов, составляет  $T_{пл}^{о,д} = 414K$ . Это позволяет предположить, что температура плавления наиболее совершенных кристаллитов, развивающихся при отжиге в интервале 348 + 363,5К, соответствует температуре  $T_{пл}^{о,д} = T_{отж}$ , при которой наблюдается пересечение линейных зависимостей кривых 1-4 с кривой 5 (рис. 4), полученной согласно эмпирическому соотношению [1],

$$T_{пл}^д = \frac{T_{пл}^{р,д} + T_{отж}}{2}, \quad (1)$$

где  $T_{пл}^{р,д}$  - равновесная температура плавления, соответствующая температуре кристаллизации при отжиге. То же самое наблюдается также при отжиге в интервале температур 371 + 379К, и в этом случае температура плавления наиболее совершенных дополнительных кристаллитов составляет  $T_{пл}^{о,д} = 452K$ . То есть для двух областей отжига при температурах 348 + 363,5 и 371 + 379 K (рис.4) образуются дополнительные кристаллиты с температурами плавления соответственно  $T_{пл}^д = 414 K$  и 452 K.

Таким образом, надмолекулярная структура ПЭНП после кратковременного отжига достаточно полно описывается на основе модели роста дополнительного кристаллита. Предлагаемая модель позволяет также охарактеризовать влияние параметров отжига на закономерности изменения температур дополнительных максимумов на термограммах плавления.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мавделькери Л. Кристаллизация полимеров Л.: Химия, 1966.
2. Машурян А.М., Гаспарян К.А., Ованесов Г.Т. Высокомолек. соед. А., 1985, т. 27, №8, с. 1660.
3. Ованесов Г.Т. Высокомолек. соед. А., 1983, №8, с. 1708.
4. Надежян Ю. С., Глобус Ю.И. Высокомолек. соед. А. 1985, т.27, №12, с. 2507.
5. Ованесов Г.Т., Машурян А.М., Гаспарян К.А., Баранов В.Г., Френкель С.Я. Высокомолек. соед. А., 1986, т.28, №5, с. 1052.
6. Фихтнер Р.Р., Волков Т.И., Мовсисян К.А., Машурян А.М., Гаспарян К.А., Ованесов Г.Т. Уч. записки ЕГУ, 1984, №1, с. 91.

Ա.Մ. ՄԱՇՈՒՐՅԱՆ, Գ.Թ. ՕՎԱՆԵՍՈՎ, Զ.Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Պ.Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

ԿԱՐՃԱՏԵՎ ՋԵՐՄԱՄՇԱԿՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՊՈԼԻԷԹԻԼԵՆԻ  
ՎԵՐՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅԱՆ  
ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պոլիէթիլենի կարճատև ջերմամշակման ժամանակ բյուրեղացման կինետիկ ուսումնասիրությունների արդյունքների հիման վրա առաջադրված է բյուրեղների լրացուցիչ աճման մոդել հիմնական բյուրեղների կարգավորված դարավածքի մակերևույթի վրա ֆիբրիլների միջբյուրեղական տիրույթի սահմաններում: Բացահայտված է պոլիէթիլենի ջերմամշակման ջերմաստիճանային երկու տիրույթ, որտեղ նկատվում է  $T_{hl}^{I^{նազ}}$ -ի գծային կախվածություն  $T_{թոմ_2}$ -ից: Տարբեր ժամանակների և ջերմամշակման ջերմաստիճանային երկու տիրույթի ( $T_{hl}^{I^{նազ}}$  և  $T_{թոմ_2}$ ) գծային կախվածության մոտարկումը թույլ է տալիս առավել կատարյալ որոշել լրացուցիչ բյուրեղների հալման ջերմաստիճանները.  $T_{hl}^{O^{նազ}} = 414$  Կ և  $452$  Կ: