

KRISTALLISATION UND SCHMELZEN VON POLYMEREN II*

ÜBER DAS SCHMELZEN VON HOCHDRUCKPOLYÄTHYLEN

Von

J. VARGA, A. SOLTI und J. MENCZEL

Lehrstuhl für Kunststoff- und Gummiindustrie, Technische Universität, Budapest

Eingegangen am 20. Juni, 1979

Vorgelegt von Prof. Dr. Gy. HARDY

Kristallisations- und Schmelzvorgänge von Polymeren zeigen verschiedene von niedrigmolekularen Stoffen abweichende Eigenschaften. [1—3] Die Kristallinität der Polymere ist stark temperaturabhängig, ihr Schmelzen erfolgt in breitem Temperaturintervall. Kristallisationsgrad, Schmelzpunkt, Schmelzvorlauf (Art der Schmelzkurve) werden durch die Kristallisationsumstände, durch die thermische- und mechanische Vorgeschichte des Polymers beeinflusst.

Man kann das Schmelzen von Polymeren mit Hilfe von zahlreichen Methoden verfolgen, wie z. B. dilatometrisch, röntgenanalytisch, spektroskopisch, thermoanalytisch usw. Letztere Methode verbreitet sich wegen ihrer Einfachheit und Empfindlichkeit immer stärker [3].

Die thermischen Untersuchungen liefern viele nützliche Informationen über die komplizierte und zusammengesetzte Art der Schmelzvorgänge. Bei manchen Polymeren wurden in den Schmelzkurven zwei, oder mehr Peake beobachtet. Die mehrspitzigen Kurven deuten auf verschiedene strukturelle Ursachen bzw. Erscheinungen.

Verfügt das Polymer über mehrer Kristallmodifikationen wie z. B. Polybuten-1 [4, 5], Poly(1,4-transisopren, [6—10] oder Poly(bis-chlormethyl-oxetan) [11], so läßt sich ein Teil der Schmelzpeake der durch das Erwärmen auftretenden Modifikationsänderung zuordnen. In bei Hochdruck [12, 13] oder in orientiertem Zustand kristallisierten Polymerproben können die verschiedenen Schmelzpeake durch die gleichzeitige Anwesenheit und das separate Schmelzen von Kristalliten bestehend aus gedehnten und aus gefalteten Ketten erklärt werden. [12—16] Einige Autoren [17—19] sind der Ansicht, die verschiedenen Peake kämen Zustände infolge der Umordnung der aus kinetischen Gründen preferierten, aus gefalteten Ketten bestehenden Kristallite zu Kristalliten aus gedehnten Ketten, die thermodynamisch stabiler sind.

* Teil I. in Periodica Polytechnica, Chem. Eng. 22, 297 (1978).

Verbreitet ist auch die Meinung gewisse Peake erschienen infolge einer ohne Modifikationsänderung verlaufenden Rekristallisation. [20–25] Für diese Annahme spricht die Beobachtung, daß die Aufheizgeschwindigkeit Lage und Intensität der einzelnen Schmelzpeake stark beeinflußt, offensichtlich wegen der Zeitabhängigkeit der Rekristallisationsvorgänge.

Manchmal werden die Peake dem Schmelzen der unter verschiedenen Umständen gebildeten Kristallite zugeordnet. Es gelang Versuchsbeweise zu finden dafür, daß die unter isothermischen Verhältnissen und während Abkühlung kristallisierten Stoffanteile separat schmelzen. [25–31].

Zahlreichste Daten besitzt man über die Verdoppelung bzw. Vermehrung der Schmelzpeake des Polyäthylens. Bei Proben, die unter Druck, [12, 13] oder Schubspannung [34] kristallisierten, weiterhin bei gedehnten [15, 16, 27], oder extrudierten [21, 33] Produkten fand man zwei Schmelzpeake; sie wurden durch das separate Schmelzen der Kristallite von gedehnten und gefalteten Ketten erklärt. Die Wärmebehandlung von Proben, die aus Schmelzen kristallisierten [30, 35], von aus Lösungen erzeugten Einkristallen [36, 37], von gedehnten und gewalzten Folien [25, 38] führte zum Erscheinen von neueren Schmelzpeaken, über deren Ursachen die Ansichten auseinandergelassen [25, 38, 39].

Polyäthylenproben die durch isothermische Kristallisation erzeugt wurden, besitzen zwei Schmelzpeake [26, 28, 30]. Im Falle von gemeinsamer isothermischer Kristallisation und Wärmebehandlung [28], weiterhin von isothermischer Kristallisation von Äthylencopolymeren erscheinen drei Schmelzpeake.

In einer unserer früheren Arbeiten [31] wurde gezeigt, daß durch stufenweise isothermische Kristallisation von Hochdruckpolyäthylen beliebige Peake in die Schmelzkurve eingeführt werden können. In vorliegender Arbeit wird über die eingehende Untersuchung des Verhältnisses zwischen Kristallisationsumständen und Schmelzvorgang am Beispiel des mit isothermischem Kristallisieren hergestellten Hochdruckpolyäthylens berichtet.

Experimenteller Teil

Zu den Versuchen wurde fraktioniertes und unfraktioniertes Hochdruckpolyäthylen benutzt. Das unfraktionierte war das Produkt Tipoen FA-2210 des Tiszai Vegyi Kombinats ($MFI = 0,2$, $\bar{M}_w = 148\,000$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 11,4$; $CH_3/1000\text{ C} = 15,3$) Das Polymer wurde mit GPC in sieben enge Fraktionen zersetzt, von diesen eine von mittlerem durchschnittlichem Molgewicht zu den Versuchen gebraucht. Kenndaten dieser Fraktion waren: $\bar{M}_n = 19\,000$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 4,02$. Vergleichsversuche wurden an linearem Polyäthylen (Lupolen 5261 Z, $[\eta] = 3,6 - 3,9$) und 10–15% Vinylacetat enthaltendem Äthylen-Vinylacetat Copolymeren (Mirawithen D-2–3, E–A) ausgeführt.

Die kalorimetrischen Messungen erfolgten an einem Gerät Perkin—Elmer DSC-2. Vor der isothermischen Kristallisation wurden die Proben bei 423 K geschmolzen, mit 320 K/min Geschwindigkeit auf die Temperatur der isothermischen Kristallisation abgekühlt. Nach der isothermischen Kristallisation ließ man die Proben auf Zimmertemperatur abkühlen (320 K/min). Die thermischen Kurven wurden danach bei 5 K/min Aufheizgeschwindigkeit aufgenommen. (In einigen speziellen Fällen benützte man andere Aufheizgeschwindigkeit.)

Zu bemerken ist, daß es zweckmäßiger gewesen wäre die Proben von der Kristallisationstemperatur ausgehend Schmelzen zu lassen um verschiedene Nach- und Umkristallisationsvorgänge zu vermeiden. Bei dem Übergang vom isothermischen Wärmeprogramm auf die Aufheizung mit konstanter Geschwindigkeit begann jedoch das Schmelzen der Probe schon vor dem Erreichen des stationären Zustandes der Registriereinrichtung, weshalb die so erhaltenen thermischen Kurven ungeeignet zu quantitativen Auswertung waren.

Versuchsergebnisse und Auswertung

An Hochdruckpolyäthylenmodellen wurde der Einfluß der Kristallisationsumstände auf die thermischen und Schmelzeigenschaften studiert. Man untersuchte wie sich Schmelzpunkt (T_m), Schmelzwärme (ΔH_F) und Verlauf der thermischen Kurve von durch isothermische Kristallisation erzeugten Proben in Funktion der Kristallisationstemperatur (T_c) und Kristallisationszeitdauer (t_c) gestaltet.

In Abb. 1 sind die Schmelzkurven von bei verschiedenen Temperaturen kristallisierten und dann auf Zimmertemperatur gekühlten fraktionierten Proben zu sehen. Sie wurden in der Versuchserie solange unter isothermischen Verhältnissen gehalten, bis die Kristallisationswärme nicht registrierbar wurde, d. h. die Kristallisation bei gegebener Temperatur vollständig verlief. In Abb. 1 ist ersichtlich, daß die Kurven über mehrere Peake verfügen. Die Kurven von bei höherer Temperatur kristallisierten Proben haben zwei Peake. Mit abnehmender Kristallisationstemperatur d. h. Zunahme der Unterkühlung erscheinen drei Spitzen in der Schmelzkurven: eine verwaschene bei niedrigerer Temperatur $T(\text{III})$ und eine verdoppelte bei höherer Temperatur. Die Komponente von höherer Temperatur der letzteren wurde mit $T(\text{I})$, die von niedrigerer mit $T(\text{II})$ bezeichnet. Die dem Erscheinen der dreispitzigen Schmelzkurve entsprechende Kristallisationstemperatur bezeichneten wir mit $T_c(3)$.

Es sei erwähnt, daß die mit konstanter Geschwindigkeit (5—320 K/min) abgekühlt kristallisierten Proben eine kontinuierliche Schmelzkurve mit einer Peak lieferten. Die aus den thermischen Kurven gewonnenen Daten sind in Tab. 1. zusammengefaßt. Sie enthält die Temperatur der einzelnen Schmelzpeake,

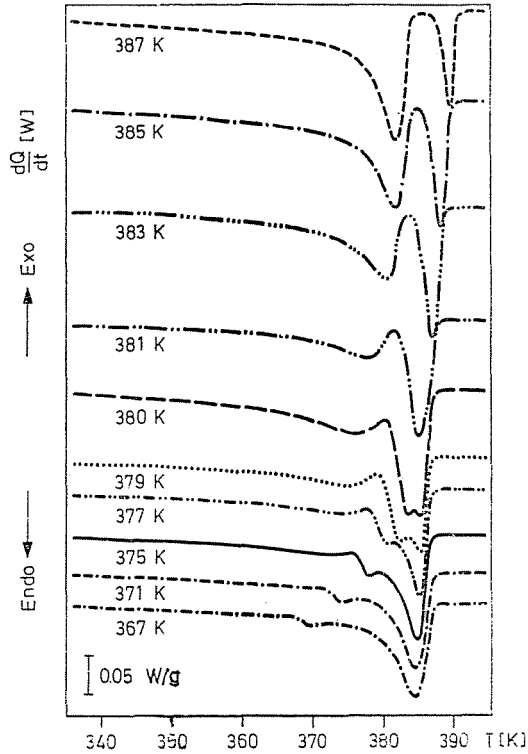


Abb. 1. Schmelzkurven von bei verschiedenen Temperaturen kristallisierten und schnell abgekühlten Polyäthylenproben

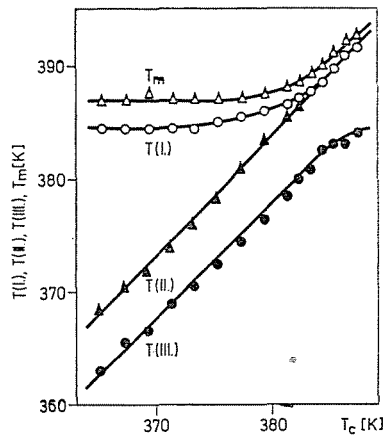


Abb. 2. Schmelzpeake und Schmelzpunkte in Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur (T_c)

den Schmelzpunkt (T_m), (für letzteren wurde die Temperatur genommen, bei welcher die Kristalle verschwanden), die Schmelzwärme (ΔH_F) und den davon errechneten Kristallisationsgrad (α). (Die Schmelzwärme des völlig kristallinen Polyäthylens wurde für 208,5 J/g genommen [40]). Abb. 2 zeigt die charakteristischen Temperaturen in Funktion von T_c .

Tabelle I

Schmelzdaten von bei verschiedenen Temperaturen unter isothermischen Verhältnissen kristallisierten, nachher schnell abgekühlten fraktionierten Polyäthylenproben

T_c (K)	t_c (min)	Spitztemperatur (K)			T_m (K)	ΔH_{I-II} (J/g)	ΔH_F (J/g)	%
		T(III)	T(II)	T(I)				
365	2,2	363,0	368,5	384,5	387,0	81,6	101,7	36,3
367	2,2	365,5	370,5	384,5	387,0	78,7	103,8	37,0
369	3,0	366,5	372,0	384,5	387,5	76,6	104,7	37,3
371	3,5	369,0	374,0	384,5	387,0	71,6	103,8	37,0
373	3,7	370,5	376,0	384,5	387,0	67,4	97,6	34,8
375	5,5	372,5	378,5	385,0	387,0	62,8	107,6	38,3
377	8,0	374,5	381,0	385,5	387,0	57,3	107,2	38,2
379	20	376,5	383,5	386,0	387,5	49,4	107,4	38,2
381	60	378,5	385,5	386,5*	388,0	42,3	108,5	38,5
382	64	380,0	386,5	387,5*	388,5	34,7	107,6	38,3
383	105	380,8		387,7	389,3	28,3	106,2	37,8
384	89	382,5		388,5	380,0	20,5	107,6	38,3
385	120	383,0		389,2	391,0	19,2	112,3	40,0
386	480	383,0		390,8	392,0	21,8	108,6	38,7
387	480	384,0		391,5	392,5	11,7	110,1	39,2

* Brechpunkt in der Schmelzkurve

Aus den Daten von Abb. 1—2 und Tab. 1 erfährt man daß:

1. Sich die Peake von niedrigster Temperatur (T/III), mit zunehmender Kristallisationstemperatur in Richtung der höheren Temperaturen verschiebt, die Fläche des Peaks wächst. Die Temperatur von Peak T(III) liegt immer niedriger als die Kristallisationstemperatur: $T(\text{III}) < T_c$;

2. ein eindeutiges Verhältnis zwischen Peak T(II) und T_c besteht. Mit wachsendem T_c verschiebt sich T(II) in Richtung der höheren Temperatur, über einer gewissen Temperatur überdecken sich T(I) und T(II). T(II) liegt über der Kristallisationstemperatur: $T(\text{II}) = T_c + (3-4) \text{ K}$;

3. die Temperatur von Peak T(I) ist in dreispitzigen Schmelzkurven (d.h. bei niedriger T_c) unabhängig von T_c . In zweispitzigen Kurven wächst die

Spitze von höherer Temperatur mit Zunahme von T_c . Dies spricht dafür, daß die Peake von höherer Temperatur dieser Kurven dem von T_c abhängigen Peak $T(\text{II})$ entspricht.

Weitere Untersuchungen bezweckten die Klärung des Ursprunges bzw. der Ursachen der Vermehrung der Schmelzpeake. Im Falle der bei höherer Temperatur $T_c > T_c(3)$ kristallisierten, Doppelpeake liefernden Proben läßt sich ihr Ursprung verhältnismäßig einfach erklären.

Die Spitze von niedrigerer Temperatur entspricht dem Schmelzen des kristallinen Teiles, der sich während des Abkühlens von der isothermischen Kristallisationstemperatur auf Zimmertemperatur gebildet hat. Der Umstand, daß die Temperatur dieser Spitze niedriger als T_c ist, spricht ebenfalls dafür, daß sich diese Kristalle während des Abkühlens gebildet haben. Die Kristallisation im Laufe der Kühlung konnte auch durch kalorimetrische direkte Messungen bewiesen werden. Diese Feststellung ist übrigens in Übereinstimmung mit den Ansichten bzw. Ergebnissen anderer Forscher [26—30].

Die Peake von höherer Temperatur entspricht dem Schmelzen der während der isothermischen Kristallisation gebildeten Kristallite. Obige Behauptung wird unterstützt durch Messungen, bei welchen die Schmelzeigenschaften in Funktion der Zeit der isothermischen Kristallisation an fraktionierter Polyäthylenprobe untersucht wurden. (Abb. 3)

Wie darin zu sehen, nimmt mit wachsendem t_c die Fläche unter der Spitze von höherer Temperatur dem kristallisierten Stoffanteil proportional zu ungunsten der Spitze von niedrigerer Temperatur zu.

Problematischer ist die Deutung der drei Spitzen, die in den thermischen Kurven der bei stärkerer Unterkühlung ($T_c < T_c(3)$) unter isothermischen Verhältnissen kristallisierten Proben erscheinen.

Die Spitze von niedrigster Temperatur bedeutet in Einklang mit dem weiter oben gesagten auch hier das Schmelzen des während des Abkühlens von T_c auf Zimmertemperatur kristallisierten Stoffanteils. Da drei Spitzen nur beim Schmelzen von bei stärkerer Unterkühlung kristallisierten Proben erschienen und nur die Temperatur der einen der beiden bei höherer Temperatur liegenden Peake von T_c abhängig, die andere dagegen davon unabhängig ist, schien unsere frühere Voraussetzung [31] weiterhin berechtigt, daß nämlich die von T_c abhängige Peake dem Schmelzen des während der isothermischen Kristallisation gebildeten Stoffanteils, die T_c unabhängige Peake hingegen dem Schmelzen von jenem Stoffanteil entspricht, der während des Abkühlens auf T_c (d. h. unter nicht isothermischen Umständen) gebildet wurde.

Kontrollversuche zeigten jedoch, daß diese Annahme nicht haltbar ist.

1. Die Polymerschmelze konnte nämlich mit mehreren Temperaturgraden unter $T_c(3)$ gekühlt werden, ohne daß die Kristallisation begonnen hätte, auch im Falle von solchen Kühlgeschwindigkeiten nicht, die wesentlich geringer als bei der isothermischen Kristallisation (5—10 K/min) waren.

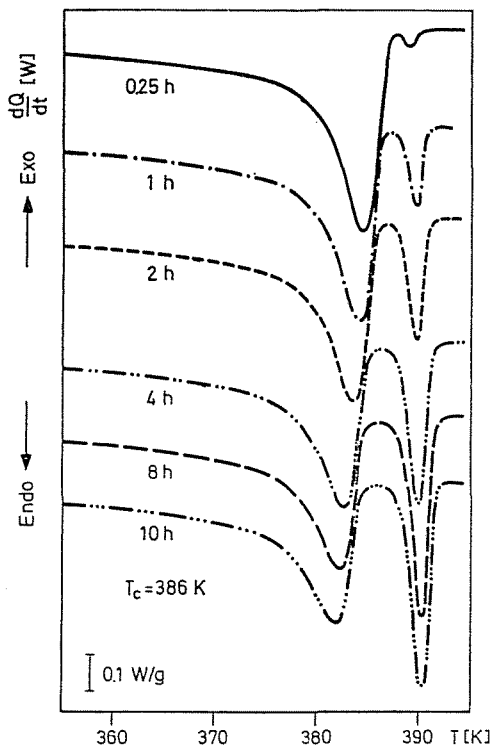


Abb. 3. Schmelzkurven von fraktionierten Polyäthylenproben in Abhängigkeit der Kristallisationszeit über Temperatur $T_c(3)$

2. Untersuchte man die Schmelzcharakteristiken von Proben die in der unmittelbaren Nähe von $T_c(3)$ und unter $T_c(3)$ isotherm kristallisiert wurden in Funktion der Kristallisationszeit (Abb. 4), so fand man, daß mit wachsender Kristallisationszeit sowohl $T(II)$ wie auch $T(I)$ zunehmen. Gleichzeitig verminderte sich natürlich die Fläche unter $T(III)$, das dem unter isothermischen Verhältnissen in Schmelze-Zustand gebliebenen Stoffanteil proportional ist. (Tab. 2).

3. Ein Vergleich der bei diesen Temperaturen aufgenommenen Kristallisationsisothermen und thermischen Kurven ergibt, daß die Kristallisationswärme ungefähr der aus der Fläche unter den zwei Spitzen von höheren Temperaturen der thermischen Kurven errechneten Wärme entspricht.

Diese Versuchsbefunde bedeuten, daß die bei unter $T_c(3)$ durchgeführten Kristallisation beobachteten oberen Doppelpeake mit dem Schmelzen des durch isothermische Kristallisation gebildeten Stoffanteils in Zusammenhang stehen.

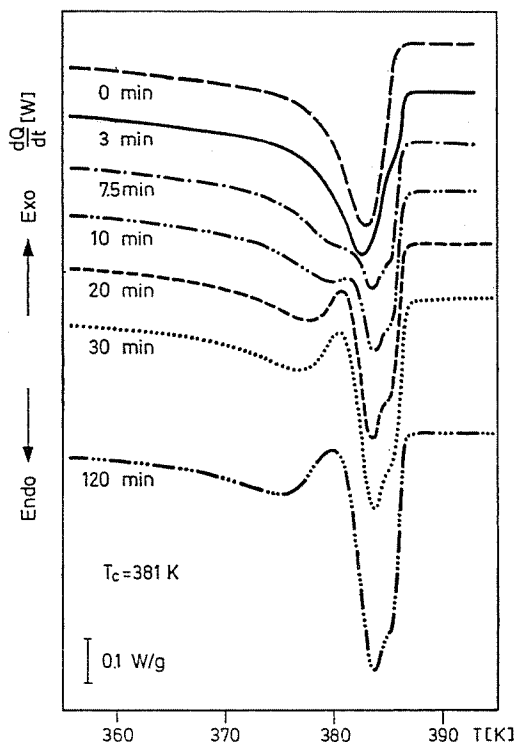


Abb. 4. Einwirkung der Kristallisationszeit auf den Verlauf der Schmelzkurven von fraktionierten Polyäthylenproben in der Nähe von $T_c(3)$

Tabelle II

Einfluß der Kristallisationszeit auf die Schmelzdaten von bei $T_c = 380 \text{ K}$ ($T_c \approx T_c(3)$) kristallisierten, danach auf Zimmertemperatur gekühlten fraktionierten Polyäthylenproben

t_c (min)	Spitzentemperaturen			T_m (K)	ΔH_{I-II} (J/g)	ΔH_{II} (J/g)
	$T_{(III)}$	$T_{(II)}$	$T_{(I)}$			
1	387,7		386,5*	387,2		106,3
2	383,5		386,5*	387,2		107,2
3	383,2		385,9*	387,3		107,2
5	383,1		385,8*	387,3		108,4
7,5	382,0	384,5	385,5*	387,3	30,6	81,4
10	380,5	384,5	385,7*	387,3	34,3	78,7
20	378,6	384,5	385,5*	387,3	38,5	74,7
30	377,5	384,5	385,8*	387,5	42,8	70,1
120	376,0	384,8	386,1*	387,7	49,0	63,5

* Brechpunkt in der Schmelzkurve

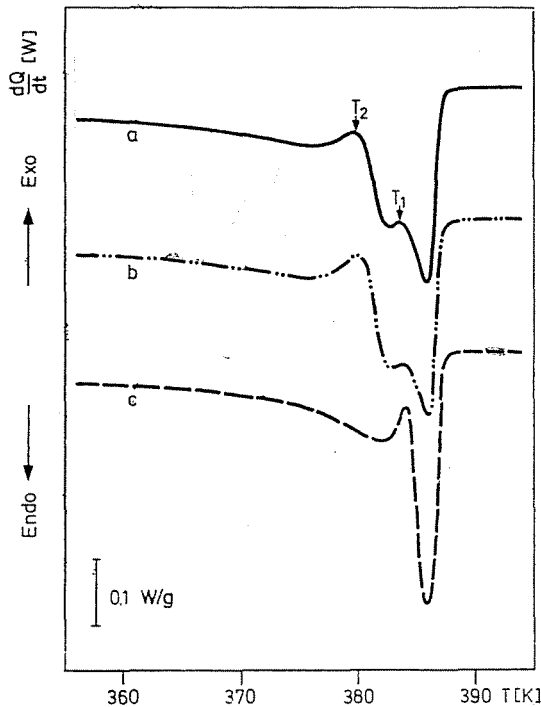


Abb. 5. Einwirkung der partiellen Auswärmung auf das Schmelzen von unter $T_c(3)$ ($T_c = 379$ K, $t_c = 10$ min) kristallisierten Proben
 Schmelzkurven von a = der ursprünglicher Probe, b = der bis T_2 , c = der bis T_1 erwärmten, dann auf Zimmertemperatur gekühlten Proben

Die Verdoppelung des oberen Peaks ist laut in Abb. 5–7 dargestellten Versuchsergebnissen der während der Aufnahme der thermischen Kurven mit dem Schmelzen parallel erfolgenden Umkristallisation zu verschreiben.

In Abb. 5 sind Versuche dargestellt, in welchen die drei Schmelzpeakgebenden Proben bis zu einer dem Minimum der Schmelzkurven entsprechenden Temperatur (T_1 und T_2) erwärmt und nach Abkühlen auf Zimmertemperatur die Schmelzkurve aufgenommen wurden. Wie zu sehen, beeinträchtigt das Erwärmen bis zu T_2 ($T_2 \cong T_c$) die über T_c liegende Strecke der Schmelzkurve nicht solange, ein Erwärmen bis zu T_1 die Intensität der Spitze $T(I)$ infolge Umkristallisation erheblich erhöht. Diese Versuche bezeugen ebenfalls, daß unter isothermischen Verhältnissen gebildete Kristalle unter T_c stabil sind, die Umkristallisation beginnt über T_c .

Da Umkristallisation ein zeitabhängiger Vorgang ist, wird sie durch Verminderung der Heizgeschwindigkeit begünstigt. In Abb. 6 ist ersichtlich, daß bei abnehmender Heizgeschwindigkeit Peak $T(I)$ zu ungunsten von $T(II)$ ständig wächst. Abb. 5 und 6 läßt weiterhin erkennen, daß in dem über T_c

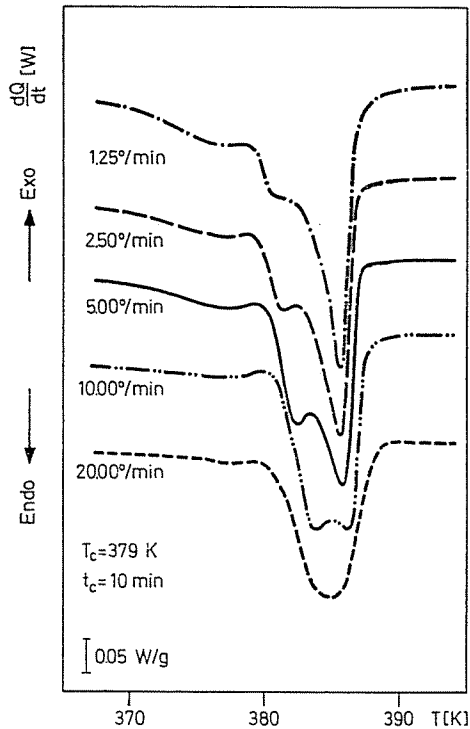


Abb. 6. Einwirkung der Heizgeschwindigkeit auf den Verlauf der Schmelzkurven von unter $T_c(3)$ kristallisierten ($T_c = 379$ K, $t_c = 10$ min) fraktionierten Polyäthylenproben

beginnenden Schmelz- und Umkristallisationsvorgang von unter isothermischen Umständen gebildeten Kristalliten anfänglich das Schmelzen, nach dem Erreichen von $T(II)$ jedoch die Umkristallisation vorherrscht. Das Erscheinen von $T(II)$ zeigt eben die Änderung im Verhältnis der beiden Vorgänge an, hingegen $T(I)$ den Schmelzvorgang des umkristallisierten Stoffes kennzeichnet. Auf eine bedeutende Geschwindigkeit der Umkristallisation weisen die in Abb. 7 dargestellten Daten. In den hier ersichtlichen Versuchen wurde eine isothermisch kristallisierte Probe ($T_c = 379$ K, $t_c = 10$ min) verschiedene Zeit (t_r) lang bei einer Peak $T(II)$ entsprechenden Temperatur gehalten, nach Abkühlen wurden dann die thermischen Kurven ermittelt. Die Temperierung bei Temperatur $T(II)$ ermöglicht die Umkristallisierung, weshalb in der Schmelzkurve der wärmebehandelten Probe die der Umkristallisation entsprechende Spitze $T(II)$ nicht mehr erscheint. Der Schmelzbereich der Probe wird infolge der Umkristallisation ebenfalls enger, da die Kristallite vollkommener werden. Aus den thermischen Kurven geht jedoch hervor (Tab. 3), daß dies nicht mit Erhöhung des Kristallisationsgrades und von T_m erfolgt. Aus der Differenz der Schmelzwärmen der ursprünglichen und für $t_r = 0$ Zeit bei Temperatur

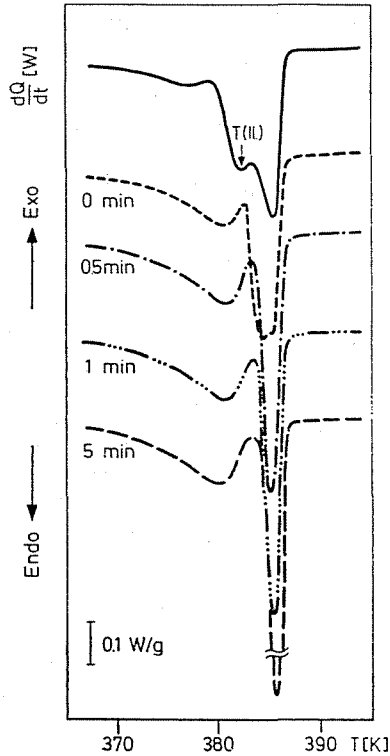


Abb. 7. Schmelzkurven von unter $T_c(3)$ ($T_c = 379$ K, $t_c = 10$ min) kristallisierten, auf Zimmertemperatur gekühlten, dann t_r Zeit lang bei einer $T(II)$ Spitze entsprechender Temperatur temperierten und erneut abgekühlten Proben

Tabelle III

Schmelzdaten von bei $T_c = 379$ K $t_c = 10$ Minuten lang kristallisierten, auf Zimmertemperatur gekühlten, danach verschiedene t_r Zeiten lang bei der Spitze $T(II)$ entsprechender Temperatur temperierten Proben

t_r (min)	Spitzentemperatur (K)		T_m (K)	ΔH_{I-II} (J/g)	Spitzen- höhe
	$T(II)$	$T(I)$			
Ursprüng- liche Probe	382,9	386,0	387,3	62,4	6,8
0	385,0	385,9	387,3	44,0	7,1
0,5		385,7	387,1	42,7	10,4
1		386,0	387,2	43,1	11,5
5		386,4	387,4	44,7	15,0
15		386,5	387,3	49,0	16,7

$T(\text{II})$ gehaltenen Proben läßt sich der Stoffanteil errechnen, der während des Erwärmens von T_c auf $T(\text{II})$ teilweise geschmolzen ist. Die im Laufe des Schmelzens beobachtete Umkristallisation ist Folge des Umstandes, daß die Kristallisation der Proben nicht unter Gleichgewichtsverhältnissen (bei mehr oder weniger starken Unterkühlung) verlief und so eine Struktur entsteht, die von der Gleichgewichtsstruktur abweicht. Offensichtlich ist die Neigung zur Umkristallisation umso größer, je entfernter die Struktur von der Gleichgewichtsstruktur bzw. bei isothermischer Kristallisation je niedriger T_c ist. Die in der Funktion der Schmelzkurven von T_c bei $T_c(3)$ beobachtbare Charakteränderung tritt dann auf, wenn die Umkristallisation auch kalorimetrisch nachweisbar wird. Da die Umkristallisation zeitabhängig ist, ist die während der thermischen Untersuchung auftretende Umkristallisation und Temperatur ($T_c(3)$) auch von der Aufheizgeschwindigkeit abhängig. Dementsprechend kann nur von einer relativen Neigung zur Umkristallisation der Proben gesprochen werden, folglich kann Temperatur $T_c(3)$ ebenfalls nur als ein relatives (relaxationsartiges) Kennzeichen betrachtet werden. Wir vermochten es nachzuweisen, daß sich Temperatur ($T_c(3)$) mit abnehmender Heizgeschwindigkeit in Richtung der höheren Temperaturen verschiebt. Diese Umkristallisation erklärt vollständig die Unabhängigkeit der Spitze $T(\text{I})$ von T_c im Temperaturbereich unter $T_c(3)$ (Abb. 2). Das Schmelzen der umkristallisierten Proben wird nämlich nicht von der Kristallisation sondern von den Umkristallisationsumständen bestimmt.

Aus oben vorgeführten folgt, daß bei der Bestimmung des Gleichgewichtsschmelzpunktes T_m° nach der Methode von Hoffman-Weeks [41] auf Grunde der Beziehung

$$T_m = f(T_c)$$

nur die Schmelzpunktwerte über $T_c(3)$ in Betracht genommen werden dürfen. Der obrige vor Auge haltend aus unseren Versuchsdaten bestimmte Gleichgewichts-Schmelzpunkt wurde für $T_m^\circ = 412 \pm 2$ K gefunden. Dies stimmt gut mit Literaturdaten überein [41].

Hochdruckpolyäthylen besteht aus Molekülen von verschiedenem Verzweigungsgrad, deren Kristalliervermögen unterschiedlich ist. Demzufolge verläuft eine fraktionierte Kristallisation nach der Kettenregelmäßigkeit in Abhängigkeit der Kristallisationszeit [42]. Dieser Umstand läßt sich in den Schmelzeigenschaften der Proben erkennen. Versuche bewiesen, daß mit wachsender Kristallisationszeit die Neigung der Proben zur Umkristallisation zunimmt, die Verdoppelung des Schmelzpeaks wird immer deutlicher.

Besonders deutlich zeigt sich der Einfluß der Kristallisationsumstände auf den Verlauf der Schmelzkurve bei mit stufenweiser Temperaturverminderung (stufenweise isothermische Kristallisation) erzeugten Proben. In Abb. 8 sind die Schmelzkurven von in zwei isothermischen Stufen kristallisierten

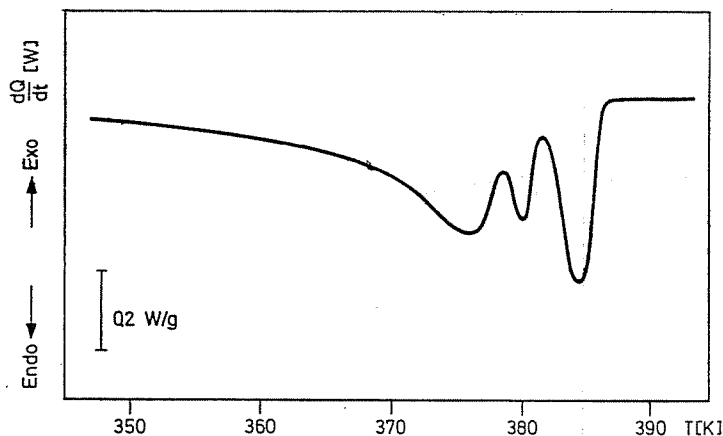


Abb. 8. Schmelzkurve einer in zwei isothermischen Stufen kristallisierten, dann auf Zimmertemperatur gekühlten fraktionierten Probe. ($T_{c1} = 382$ K, $t_{c1} = 210$ min, $T_{c2} = 379$ K, $t_{c2} = 15$ min.)

und auf Zimmertemperatur gekühlten Proben dargestellt. Die beiden oberen Spitzen entsprechen dem Schmelzen der in den isothermen Stufen, die breite untere Spitze dem Schmelzen der während des Abkühlens gebildeten Kristallite. Eindeutig dafür spricht die Tatsache, daß eine Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit weder die relative Intensität, noch die Stelle der Schmelzpeake in der Temperaturskala beeinflusst. Eine Erwärmung bis zum Minimum zwischen den Schmelzpeaken (bis T_c) beeinträchtigt nicht die bei höherer Temperatur liegende Strecke der Schmelzkurve. Nimmt die Zahl der Kristallierstufen zu, so wächst auch die Zahl der Schmelzpeake. Im einfachsten Fall erscheinen bei in »n« Stufen kristallisierten und auf Zimmertemperatur gekühlten Proben ($n + 1$) Schmelzpeake in der Schmelzkurve. Dies trifft ein, wenn die Temperatur der ersten Stufe höher als $T_c(3)$ ist und die Temperaturdifferenzen zwischen den einzelnen Stufen nicht groß sind. ($\Delta T \leq 3$ K).

Durch stufenhafte Kristallisation können auch solche Proben hergestellt werden, in deren Schmelzkurven die in den einzelnen Stufen gebildeten Kristallite Doppelpeake geben. Bedingung ist $T_c < T_c(3)$ und $\Delta T > 3$, d. h. daß zwischen den Kristallisationsstufen hohe Temperaturdifferenz bestehe. Ein solcher Fall ist in Abb. 9. zu sehen. Für die Verdoppelung der Schmelzspitze der in der zweiten Temperaturstufe gebildeten Kristallite ist die im Laufe des Schmelzens auftretende Umkristallisation verantwortlich. Durch die früher angewandten Methoden wie partielle Auswärmung, Heizgeschwindigkeitsänderung ließ sich dies eindeutig beweisen.

Infolge der Verdoppelung der Schmelzpeake der in den einzelnen Kristallisationsstufen kristallisierten Stoffanteile erscheinen in den Schmelzkurven von in n isothermischen Stufen kristallisierten und danach auf Zimmertempera-

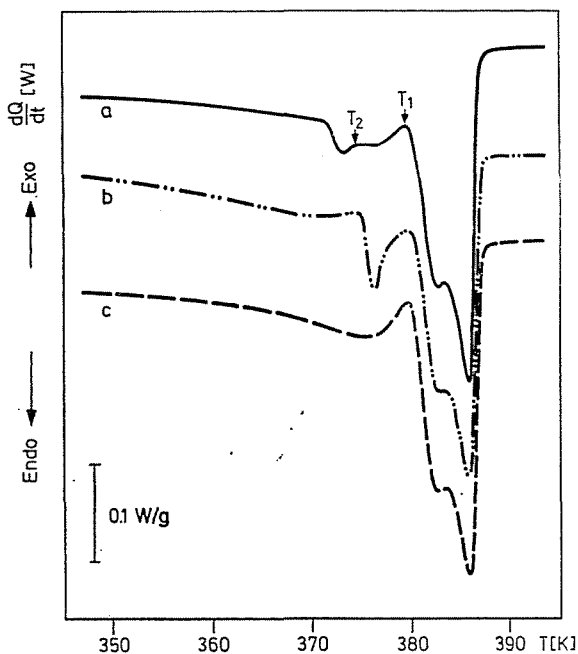


Abb. 9. Einwirkung des partiellen Aufwärmens auf das Schmelzen von einer in zwei Stufen kristallisierten ($T_{c1} = 379$ K, $t_{c1} = 10$ min, $T_{c2} = 370$ K, $t_{c2} = 5$ min), dann auf Zimmertemperatur gekühlten Probe. Schmelzkurve a = der ursprünglichen, b = bis T_2 , c = bis T_1 erwärmten Probe

tur gekühlten Proben ($2n + 1$) Peake. Abhängig vom bei der Kristallisation angewandten Temperaturprogramm, können sich die oben vorgeführten zwei Extremfälle auf verschiedene Weisen kombinieren, wodurch sehr komplizierte Schmelzkurven entstehen.

Die Peakvermehrung infolge stufenweiser Kristallisation zeigt sich beim Hochdruckpolyäthylen sehr deutlich. Vergleichsversuche mit Niederdruck-Polyäthylen (Lupolen 5261 Z) und isotaktischem Polypropylen (Profax 6331) ergaben, daß diese Polymere auch bei stufenweiser Kristallisation keine Peakvermehrung aufweisen. Höchstens sind verwaschene Spitzen oder Brechpunkte beobachtbar, wahrscheinlich wegen der Überdeckung der Schmelzgebiete der in den verschiedenen Stufen gebildeten Kristalle. Hingegen zeigte das viele Kettenunregelmäßigkeiten enthaltende Äthylen-Vinylacetat Copolymer (Miravithen D-2-3) ähnliche Schmelzeigenschaften wie das Hochdruckpolyäthylen. Es sind Untersuchungen unsererseits im Gange um diese Erscheinungen molekularstruktural zu deuten.

Auf Grunde unserer Versuche über die Schmelzeigenschaften des Hochdruckpolyäthylens läßt sich zusammenfassend feststellen, daß das Schmelzen des Polyäthylens in sehr deutlicher Form die Kristallisationsumstände zu-

rückspiegelt, d. h. es besteht ein sehr starker »Zurückerinnerungseffekt«. Das Schmelzen von unter verschiedenen Verhältnissen gebildeten Kristallen (isothermische Stufen, unter Abkühlung) trennt sich voneinander scharf. Durch stufenhafte Kristallisation läßt sich beliebige Zahl von Peaken in die Schmelzkurve einführen. Bei der stufenweisen isothermischen Kristallisation führt *jede Kristallisationsstufe* zur Ausbildung von *einer Hauptschmelzpeak*, die sich infolge der *Umkristallisationsvorgänge* (abhängig von der Neigung zur Umkristallisation und der Heizgeschwindigkeit) zu verdoppeln vermag. Die einzelnen Peake der Schmelzkurven können Schmelz- und Umkristallisationsvorgängen zugeordnet werden. Sie verhalten sich unterschiedlich auf Einwirkung der Heizgeschwindigkeit und der partiellen Auswärmung, wodurch sich Möglichkeit bietet ihren Ursprung zu bestimmen.

Zusammenfassung

Die Schmelzeigenschaften von Hochdruckpolyäthylen wurden in Abhängigkeit der Kristallisationsumstände untersucht. In der Schmelzkurve der isothermisch kristallisierten und danach auf Zimmertemperatur abgekühlten Proben trennt sich das Schmelzen der in der isothermischen Stufe bzw. während des Abkühlens gebildeten Kristalle scharf voneinander, man erhält Schmelzkurven mit zwei Schmelzpeaken. Bei steigender Unterkühlung verdoppelt sich die Schmelzpeake der in der isothermischen Stufe gebildeten Kristalle infolge einer Rekrystallisation während des Erwärmens. Die unter isothermischen Verhältnissen gebildeten Kristallite sind unter Temperatur T_c thermisch stabil. Durch stufenweise isothermische Kristallisation erzeugte Proben zeigen vermehrte Schmelzpeake. Jede isothermische Stufe liefert solchenfalls eine neue Schmelzpeak, die sich infolge Rekrystallisation dann weiter verdoppeln kann. Die beim Hochdruckpolyäthylen beobachtete Schmelzpeakvermehrung findet beim Niederdruck-Polyäthylen von regelmäßiger Kettenstruktur und beim isotaktischen Polypropylen kaum oder überhaupt nicht statt, Äthylen-Vinylacetat Copolymere verhalten sich jedoch dem Hochdruckpolypropylen ähnlich.

Literatur

1. MANDELKERN, L.: Crystallization of Polymers. McGraw-Hill Book Co., New York, San Francisco, Toronto, London, 1964.
2. GEIL, P. H.: Polymer Single Crystals. Interscience Publ., New York, London, Sydney, 1963.
3. WUNDERLICH, B.: Physics of Macromolecules. Academic Press, New York, San Francisco, London, 1976.
4. GEACINTOV, C.—SCHOTLAND, R. S.—MILES, R. B.: J. Polym. Sci., **B1**, 587 (1963); J. Polym. Sci. **C6**, 197 (1964).
5. CLAMPITT, B. H.—HULGES, R. H.: J. Polym. Sci., **C6**, 43 (1964).
6. COOPER, W.—SMITH, R. K.: J. Polym. Sci., **A1**, 159 (1963).
7. COOPER, W.—VAUGHAN, G.: Polymer, **4**, 329 (1963).
8. LOVERING, E. G.—WOODEN, D. C.: J. Polym. Sci., **A2**, **7**, 1639 (1969).
9. KELLER, A.—MARTUSCELLI, E.: Makromol. Chem. **151**, 189 (1972).
10. MARTUSCELLI, E.: Makromol. Chem. **151**, 159 (1972).
11. COLLIER, J. R.—BEAR, E.: Polymer, **8**, 117 (1967).
12. WUNDERLICH, B.—ARAKAWA, T.: J. Polym. Sci., **A2**, 3697 (1964).
13. ARAKAWA, T.—WUNDERLICH, B.: J. Polym. Sci., **A2**, **4**, 53 (1966).
14. SIEGLAFF, C. L.—O'LEARY, K. J.: Polym. Preprints, **10**, 57 (1969).
15. CLOUGH, S. B.: J. Makromol. Sci., **B4**, 199 (1970).
16. CLOUGH, S. B.: Polymer Letters, **8**, 519 (1970).

17. BELL, J. P.—DUMLETON, J. H.: *J. Polym. Sci.*, **A2**, 7, 1033 (1969).
18. BELL, J. P.—SLADE, P. E.—DUMBLETON, J. H.: *J. Polym. Sci.*, **A2**, 6, 1779 (1968).
19. NEALY, D. L.—DAVIES, T. G.—KIBLER, C. J.: *J. Polym. Sci.*, **A2**, 8, 2141 (1970).
20. IDEDA, M.: *Kabunshi Kagaku*, **25**, 87 (1968).
21. ROBERTS, R. C.: *J. Polym. Sci.*, **B3**, 381 (1970).
22. HOLDSWORTH, P. J.—TURNER—JONES, A.: *Polymer*, **12**, 195 (1975).
23. LEMSTRA, P. J.—KOOISTRA, T.—CHALLA, G.: *J. Polym. Sci.*, **A2**, 10, 823 (1972).
24. PELZBAUER, Z.—MAULEY, R. S. J.: *J. Polym. Sci.*, **A2**, 8, 649 (1970).
25. POPE, D. P.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 811 (1976).
26. MANDELKERN, L.—FATOU, J. G.—DENISON, R.—JUSTIN, J.: *J. Polym. Sci.*, **B3**, 803 (1965).
27. FISCHER, E. W.—HINRINKSEN, G.: *Kolloid Z. Z. Polym.* **213**, 28 (1966).
28. HOASHI, K.—MACHIZUKI, T.: *Makromol. Chem.*, **100**, 78 (1967).
29. KAWAI, T.—HOSOI, M.—KAMIDE, K.: *Makromol. Chem.*, **146**, 55 (1971).
30. HARLAND, W. G.—KHADR, M. M.: *Polymer* **13**, 13 (1972).
31. VARGA J.—MENCZEL, J.—SOLTI, Á.: *J. Thermal Analysis* **10**, 433 (1976).
32. ILLERS, K. H.: *Makromol. Chem.*, **12**, 89 (1970).
33. BLUNDELL, D. J.—COGSWILL, F. N.—HOLDSWORTH, P. J.—WILLMOUTH, F. M.: *Polymer* **18**, 205 (1977).
34. RIJKE, A. M.—MANDELKERN, L.: *J. Polym. Sci.*, **A2**, 8, 225 (1970).
35. GRAY, A. P.—MANDELKERN, L.: *J. Polym. Sci.*, **A2**, 8, 225 (1970).
36. BAIR, H. E.—SALOVEY, R.—HUSEBY, T. W.: *Polymer*, **8**, 9 (1967).
37. FISCHER, E. W.: *Pure Appl. Chem.*, **31**, 113 (1972).
38. POINT, J. J.—GILLIOT, M.—DOSIRE, M.—GOFFIN, M.: *J. Polym. Sci.*, **C33**, 261 (1972).
39. OKUI, M.—KAWAI, T.: *Makromol. Chem.*, **154**, 161 (1977).
40. MANDELKERN, L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3178 (1958).
41. HOFFMAN, J. D.—WEEKS, J. J.: *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **66**, A. 13 (1962).
42. VARGA, J.—SOLTI, Á.—MENCZEL, J.: *Magyar Kémikusok Lapja*, **84**, 562 (1978).

Dr. József VARGA

Ágnes SOLTI

Dr. József MENCZEL

H-1521 Budapest