

高压下聚甲醛和聚氧化乙烯的熔融温度测量

王 菊,梁 策,刘秀茹*

(西南交通大学 高温高压物理研究所,成都 610031)

摘要:研究聚合物在预置过冷度和压力下的结晶行为,前提条件是了解高压下聚合物的熔融和结晶温度。本文采用差热分析法测量了 50~300 MPa 压力范围内聚甲醛和聚氧化乙烯的熔融温度。实验表明聚甲醛和聚氧化乙烯的熔融温度随着压力的增加而升高,拟合的 $T_m(P)$ 关系式分别为 $T_m(K)=441.2+0.1044P$ (MPa) 和 $T_m(K)=345.1+0.1143P$ (MPa)。对回收样品进行 XRD 分析,发现 100、200、300 MPa 压力下聚甲醛和聚氧化乙烯熔体的凝固结构,具有与常压下熔体凝固相同的晶型,表明该相在 300 MPa 以内为稳定相。本文的实验结果为开展高压下聚甲醛和聚氧化乙烯熔体的结晶研究提供了参考。

关键词:聚甲醛;聚氧化乙烯;高压差热分析;熔融温度;结晶温度

引言

对于聚合物材料而言,如何通过适当的成型加工方法,使聚合物分子链处于特定排列状态,获得所需要的晶态和形态结构、分子取向等,从而大幅度提高其物理、机械性能是聚合物科学中一个重要而富有挑战性的课题^[1]。运用高压极端条件是研究这一难题的有效方法之一。高压可以改变聚合物的晶态和形态结构等,对宇航、国防等尖端领域所需的超高强度、超高模量材料的研制具有重要的理论和实践意义^[2]。例如,高压是制备伸直链晶体的有效方法,与常压条件下生成的折叠链晶体相比,伸直链晶体具有高熔点、高模量和高强度的特点^[3]。近几十年来,人们对聚合物在高压下的结构和性能方面的研究工作非常活跃^[4~9]。其中,国内外学者对聚烯烃、聚酯、聚酰胺等聚合物及其复合体系的高压结晶和高压退火行为进行了大量研究工作^[1]。研究聚合物在预置过冷度和压力下的结晶行为,前提条件是测量出高压下聚合物的熔融温度和结晶温度。研究高压下聚合物熔化和结晶过程可以获得的聚合物相图和热力学性质。Hattori 等根据高压下聚偏氟乙烯熔化和结晶实验结果修正了压力-温度相图,认为正交晶相、六方晶相和熔融态的三相点在 320 MPa、300 ℃^[10]。Davidson 等研究了聚乙烯在 420 MPa、250 ℃压力、温度范围内的熔化和结晶行为,发现压力除了对熔融温度和结晶温度有影响,在相似的过热度或过冷度下压力作用使熔化速率和结晶速率降低^[11]。

通常采用热分析法测量高压下聚合物的熔融和结晶温度,包括高压差示扫描量热分析法(HPDSC)、高压差热分析法(HPDTA)、高压膨胀仪法(PVT)^[12~14]。HPDSC 法通常采用商用差示扫描量热仪,以气体为传压介质。例如,在 330 MPa 氮气气氛下,Seeger 等研究了压力对聚合物(包括高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、聚丙烯(PP)和乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA))熔点的影响^[15]。PVT 法是在高压下记录聚合物体积随温度的变化,熔化和结晶过程伴随着体积的不连续变化,该方法一般采用液体传压介质。例如,He 等采用高压膨胀仪在 200 MPa、400 ℃以内测量了尼龙 66 (PA66)、PP 和聚对苯二甲酸乙二醇(PET)的体积-温度变化曲线,发现它们的熔融温度随压力的升高而升高^[16]。HPDTA 法是在高压下测量聚合物和参比物的温度差随温度的变化,聚合物在熔化和结晶过程中分别伴随着吸热

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.11.008

收稿:2021-11-10;修回:2022-03-26;

基金项目:国家自然科学基金(11004163),中央高校基本科研业务费(2682018ZT29);

作者简介:王菊(1996-),女,硕士,研究方向为高压下聚合物凝固结构研究;

* 通讯联系人:刘秀茹(1981-),博士,副教授,研究方向为高压下材料制备与相变。E-mail: xrlu@swjtu.edu.cn.

和放热,导致与参比物的温度差出现不连续变化。HPDTA 法常采用液体传压介质,液体传压介质的优点是产生静水压环境使样品均匀受压^[17,18]。文献中研究高压下聚合物结晶有时采用固体传压介质,优点是高温下良好的化学惰性、实验压力高^[9,19~21]。固体传压介质操作简单、成本低,适合高压下聚合物改性的工业化生产。采用液体和固体不同传压介质时,样品腔内的压力、温度分布是不同的,采用相同样品组装测量高压下聚合物熔融温度,对研究高压下聚合物结晶有更直接的参考意义。当高压下聚合物结晶或退火研究采用固体传压介质时,有必要在固体传压介质环境下测量聚合物的熔融温度。

聚甲醛(Polyoxymethylene, POM)是一种结晶性聚合物,具有高强度、优异耐磨性,广泛应用于机械、电气等领域^[22~27]。人们研究了高压极端条件对 POM 结构和性能的影响。Sardar 等在 800 MPa 以下的静水压环境中测量了聚甲醛的应力-应变曲线,发现压力作用提高了聚甲醛的弹性模量和屈服强度^[28]。Liu 等研究了一定压力下的海水对纤维增强聚甲醛复合材料的渗透性、晶体结构和机械强度的影响,发现在 40 MPa 范围内压力略微促进了海水在复合材料中的渗透,降低了基体-纤维界面的结合强度^[29]。聚氧化乙烯(Polyethylene oxide, PEO)是一种结晶性聚合物,具有水溶性、良好生物相容性等特征,在医药、化工领域有广泛应用^[30~35]。Fortune 等测量了 PEO 在 38.5 MPa 压力范围内的熔融温度^[36]。综上,压力对 POM 和 PEO 熔融温度影响的研究报道较少,并且实验压力较低。本文采用差热分析法测量了 50~300 MPa 压力范围内 POM 和 PEO 的熔融温度,拟合出了熔融温度随压力变化的关系式。

1 实验方法

本文中聚合物样品购置于 Macklin 生化科技有限公司,其中 POM 形状为白色颗粒,分子式为 $(CH_2O)_n$;PEO 形状为淡黄色粉末,粘均分子量 $M_v=7.9\times10^6$,分子式为 $(C_2H_4O)_n$ 。

采用差热分析法测量 POM 和 PEO 两种聚合物在 50、100、150、200、250、300 MPa 压力下的熔融温度。采用硬质合金材质的活塞圆筒装置产生压力^[37]。高压装置如图 1 (a)所示,实验压力值是由活塞所受的力和活塞直径(直径为 20 mm)推算得到的,该压强值忽略了活塞圆筒间相互作用和传压介质形变所耗散的压力。使用缠绕式电阻线圈对圆筒加热,使用三根 K 型热电偶测量温度,其中参比热电偶测量传压介质的温度,测量样品温度的热电偶测温点置于样品中心位置,圆筒处的热电偶连接加热控制器,使加热系统按照恒定的速率升温,使用记录仪(Fluke, Hydra-2635A)记录温度。图 1 (b)给出了样品和传压介质组装示意图。首先将聚合物样品在常压下熔融成型,制成直径为 16 mm、厚度约为 3.5 mm 的圆片。本文采用叶蜡石作为传压介质,叶蜡石具有高压下体积收缩小、密封性好的优点,将聚合物样品放入内径 16 mm,外径 20 mm 的叶蜡石环中,再用两个直径为 20 mm、厚度为 4 mm 的叶蜡石片上下封盖。叶蜡石片和参比热电偶的接触点采用高温粘合剂密封。每个压力点测量 3 次,每次实验采用新成型的样

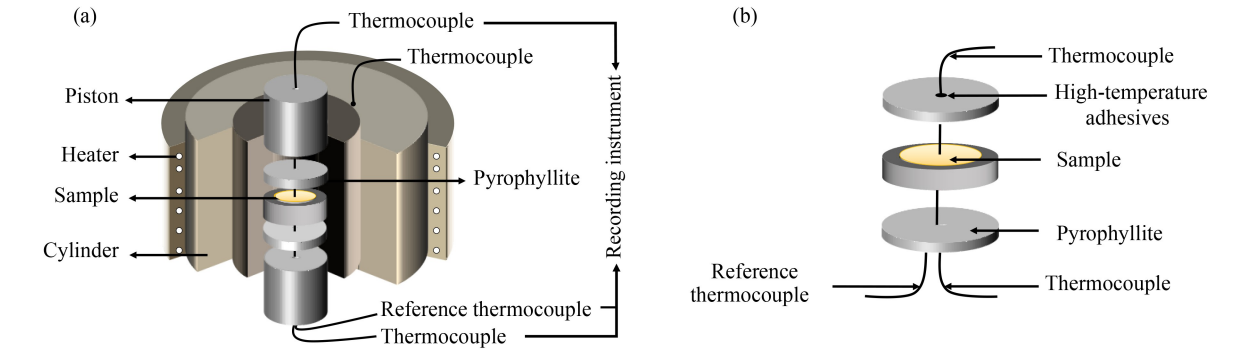


图 1 (a) 活塞圆筒高压装置示意图, (b) 样品组装示意图

Figure 1 Schematic diagram of (a) piston-cylinder high pressure apparatus and (b) sample assembly

品。对初始成型样品及 100、200、300 MPa 压力下回收的样品进行了 X 射线衍射分析 (EMPYREAN, Cu K α , XRD)。此外,还分别采用差热分析法和差示扫描量热分析法测量了 POM 和 PEO 在常压下的熔化温度,升温速率均为 17 K/min。差热分析采用与高压下相同的样品组装。差示扫描量热分析采用商用仪器(型号 TA Instrument DSC 2500),保护气体为氮气。

2 结果与讨论

图 2 (a)和 2(b)分别是 POM 和 PEO 在 50、100、150、200、250、300 MPa 压力下,在熔融过程附近样品温度与参比温度之差 ΔT 随温度的变化曲线。理论上,图 2 中横坐标温度应是样品所处的环境温度,并且不受样品热效应的影响。本文中参比温度测量的是叶蜡石传压介质的温度,由于叶蜡石和样品热容不同,而且所处的环境不同,即样品被叶蜡石包裹,叶蜡石与圆筒、活塞接触,参比温度与样品温度有温差。实验测量的样品温度包含熔化过程热效应的影响,因此样品温度和参比温度都不适合做横坐标温度。我们对熔化前后样品的温升曲线进行拟合,得到不受熔化热效应影响的连续升温曲线,作为图 2 中的横坐标温度。我们对比了常压下两种聚合物样品的差热分析曲线与差示扫描量热分析曲线,如图 3(a)和 3(b)所示。差热分析法与差示扫描量热分析法测得的常压下 POM 的熔融峰值温度分别为 443 K 和 441 K,PEO 的熔融峰值温度分别为 346 K 和 345 K,两种方法测量的熔化温度基本一致。

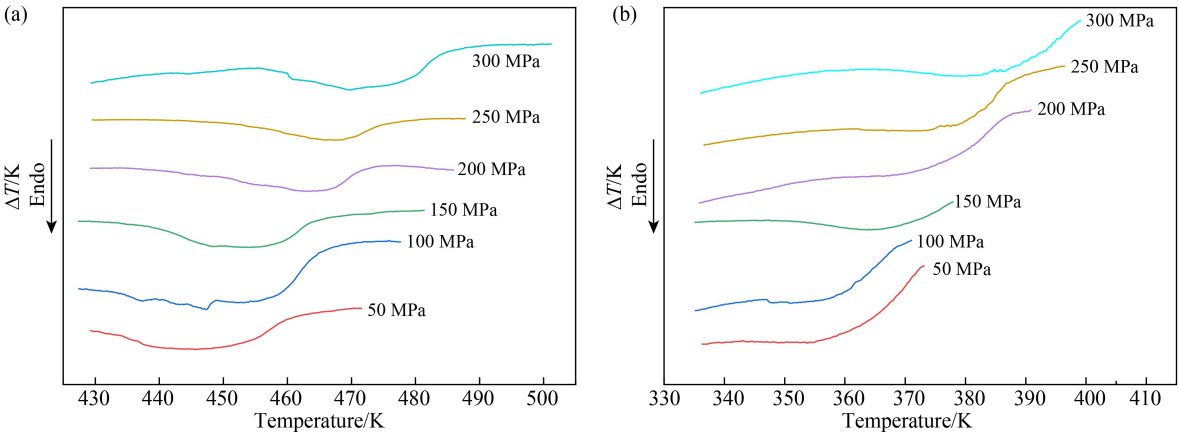


图 2 不同压力下升温过程中的差热曲线: (a) POM 和 (b) PEO

Figure 2 Differential thermal curves during the heating processes under different pressures: (a) POM and (b) PEO

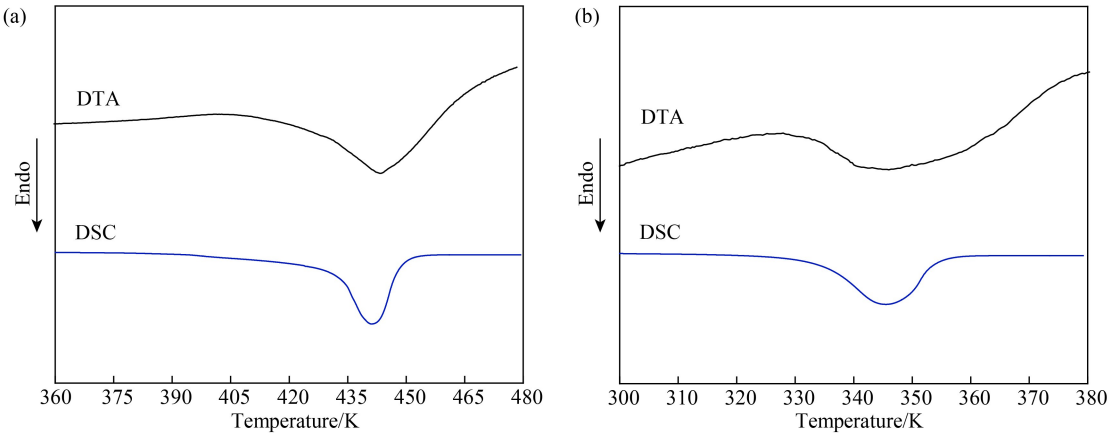


图 3 常压下 (a) POM 和 (b) PEO 的差热分析曲线 (DTA) 和差示扫描量热分析曲线 (DSC)

Figure 3 DTA and DSC curves of (a) POM and (b) PEO under ambient pressure

理想差热曲线的基线是 $\Delta T=0$,但是由于试样和参比物的热容、外部环境等因素的不一致,实际的差热曲线基线常常出现偏移^[38]。本文中,如前所述参比温度与样品温度有温差,因此 ΔT 不等于零。在熔化发生之前, ΔT 随温度的变化是连续的。当样品发生吸热熔融时,样品温度上升缓慢, ΔT 随温度上升的趋势变缓,甚至减小,即 ΔT 出现不连续变化,熔融过程结束后 ΔT 恢复随温度连续变化的趋势。由此形成的吸热峰对应于聚合物的熔融过程。聚合物样品熔融发生在一定的温度范围,即熔限,在该温度范围内样品边熔融边升温,这是由于聚合物样品中含有完善程度不同的晶体^[39]。受灵敏度的限制,差热分析法使用的样品尺寸比商用差热分析仪的样品尺寸大,相应地,熔限更宽。

差热分析法中,试样的质量、粒度、装填方式、升温速率等因素都会影响熔融温度^[38]。为了研究压力单一因素对 POM 和 PEO 熔融温度的影响,本文在高压实验前取相同质量的样品熔融成型,消除质量、粒度、热历史等因素的影响,并且高压下实验采用相同的升温速率即 $\sim 17\text{ K/min}$ 。在每个压力点下进行了三次差热分析实验。选取吸热峰峰值对应的横坐标温度为熔融温度,三次测量的结果取平均值。表 1 给出了不同压力下 POM、PEO 的熔融温度。随着压力的增加,POM、PEO 的熔融温度升高。这是由于熔融过程中 POM、PEO 片晶的规则结构被破坏,分子链排列变为无序,因此熔融过程伴随着体积增加。根据克拉伯龙方程:

$$\frac{dP}{dT}=\frac{L}{T\Delta V}$$

(1)

P 和 T 分别为固液两相平衡线上的压力、温度, L 为相变潜热, ΔV 为体积变化。

表 1 不同压力下 POM、PEO 的熔融温度值
Table 1 Melting temperature of POM and PEO under different pressure

Pressure (MPa)	T_m (K)	
	POM	PEO
50	443.5	350.8
100	447.3	355.3
150	453.7	361.7
200	463.6	367.6
250	468.1	375.5
300	474.7	382.3

熔融过程中体积增加的情况下,熔融温度随着压力升高而升高。将常压下及高压下差热分析测得的两种聚合物熔融温度直观地表示在图 4 中,并根据高压下多次测量的实验结果标注了误差。对图 4 中两种聚合物的熔融温度与压力值进行线性拟合,即 $T_m=A+BP$,其中 A,B 是常数。POM 的拟合结果为: $T_m(\text{K})=441.2+0.1044P(\text{MPa})$,决定系数 R^2 为 94%。PEO 的拟合结果为: $T_m(\text{K})=345.1+0.1143P(\text{MPa})$,决定系数 R^2 为 99%。

在 200、250、300 MPa 压力下记录了聚合物样品的降温过程,分析压力对结晶温度的影响。图 5(a) 和 5(b)分别是 POM 和 PEO 在结晶过程附近,样品温度与参比温度之差 ΔT 随温度的变化曲线。当发生放热结晶时,样品温度升高, ΔT 增加,由此形成的放热峰对应于样品的结晶过程。图 5 中随着压力的增加,两种聚合物的结晶峰移向高温方向,表明 POM 和 PEO 的结晶温度随压力的升高而升高。分析图 5 中的结晶放热峰得到不同压力下两种聚合物的结晶外推起始温度、峰值温度、外推终止温度值,如表 2 所示。高压下熔融温度和结晶温度是研究聚合物在预置的过冷度下结晶或退火的重要参考数据,例如,过冷度大、实际结晶温度较低时,分子链活动能力差,形成的晶体较不完善^[36]。

为了分析实验压力下 POM、PEO 乙烯的凝固结构,本文对初始熔融成型样品及 100、200、300 MPa

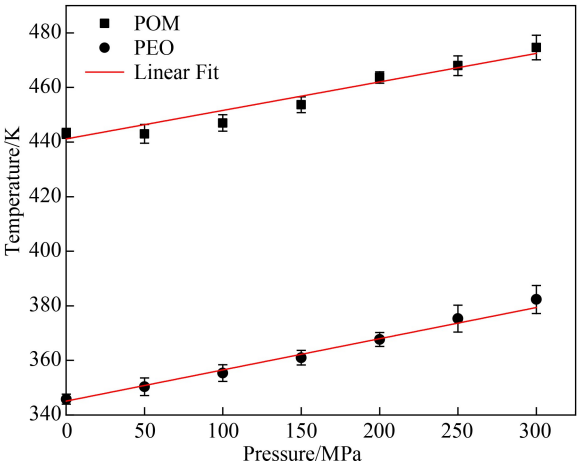


图 4 POM、PEO 的熔融温度随压力的变化曲线

Figure 4 The melting temperature of POM and PEO as a function of pressure

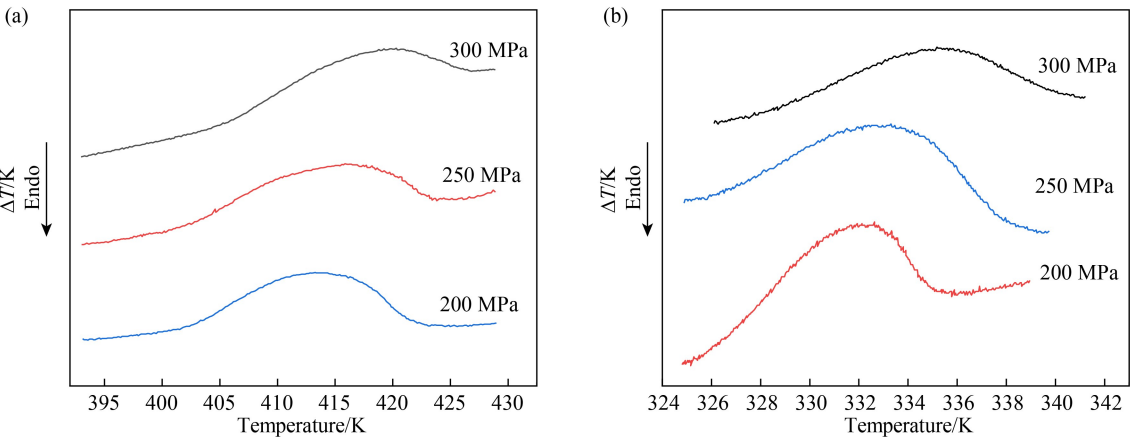


图 5 200、250 及 300 MPa 压力下降温过程中的差热曲线：(a)POM，(b)PEO

Figure 5 Differential thermal curves during the cooling processes under 200, 250 and 300 MPa for (a) POM and (b) PEO

表 2 不同压力下 POM、PEO 的结晶温度值

Table 2 Crystallizing temperature of POM and PEO under high pressure

Pressure (MPa)	POM			PEO		
	T_{onset}	T_{c}	T_{end}	T_{onset}	T_{c}	T_{end}
	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)
200	400.6	413.8	422.8	325.2	332.1	335.3
250	401.1	415.9	424.3	325.9	333.3	338.5
300	404.3	419.7	427.1	327.3	335.6	340.7

注：结晶外推起始点温度 T_{onset} ；峰值温度 T_{c} ；结晶外推终止温度 T_{end} 。

下的结晶样品进行了 XRD 分析。图 6(a)和 6(b)分别是 POM 和 PEO 不同压力下结晶样品的 XRD 谱。在图 6(a)中,常压下 POM 结晶样品的晶体结构为六方相^[40],并标注了衍射峰对应的晶面指数,即 2θ 为 23.0° 、 34.5° 、 40.4° 、 48.4° 、 54.2° 的衍射峰分别对应晶面指数为 (100)、(105)、(110)、(115)、(205) 的晶面^[41,42]。100、200、300 MPa 下结晶样品的衍射峰与常压凝固样品相应的衍射峰对应,无新的衍射峰出现,表明 300 MPa 以内 POM 熔体凝固结构均为六方相,无新相出现。相比于常压下 POM 结晶样品,高

压下结晶样品的衍射峰峰形较宽、峰强较弱，部分弱峰未出现，表明晶体完善性较差。聚合物晶体的生长过程取决于链段向晶核扩散和规整堆积的速度，压力使分子间作用力增强，并且使自由体积减小，不利于链的扩散运动，推测这可能是 POM 高压非等温结晶形成的晶体完善性差的原因。在图 6(b)中，常压下 PEO 结晶样品为单斜结构，并标注了衍射峰对应的晶面指数，即 2θ 为 18.6° 、 22.9° 的衍射峰分别对应晶面指数为(120)、(112)的晶面^[43,44]。图 6(b)中， 2θ 为 9.6° 、 29.2° 的两个峰分别是叶蜡石(002)和(006)晶面的衍射峰^[45]。100、200、300 MPa 下结晶样品的衍射峰与常压凝固样品相应的衍射峰对应，无新的衍射峰出现，表明 300 MPa 以内 PEO 熔体凝固结构均为单斜结构，无新相出现。相比于常压及 100、200 MPa 下 PEO 结晶样品，300 MPa 下结晶样品的衍射谱出现更多的弱峰，而且强峰的强度更高、峰形更窄，表明晶体完善性好。分析图 5(b)发现 300 MPa 压力下结晶峰开始阶段较平缓，对应于结晶成核过程，推测该压力下成核率高，并最终导致结晶样品晶体更完善。压力对成核激活能、成核速度、扩散速度、晶体生长速度等都有影响，结晶产物是这些因素综合影响的结果，压力对聚合物结晶行为的影响与压力大小、聚合物结构有关。为了使聚合物分子链处于特定排列状态，获得所需要的形态结构、分子取向等，聚合物高压结晶研究通常采用较长的结晶或退火时间。在本工作的基础上进一步开展 POM 和 PEO 高压下结晶行为研究时，需要延长等温结晶时间，并分析片晶形貌、分子取向等，探索高压下晶体生成的微观机制和结晶动力学。

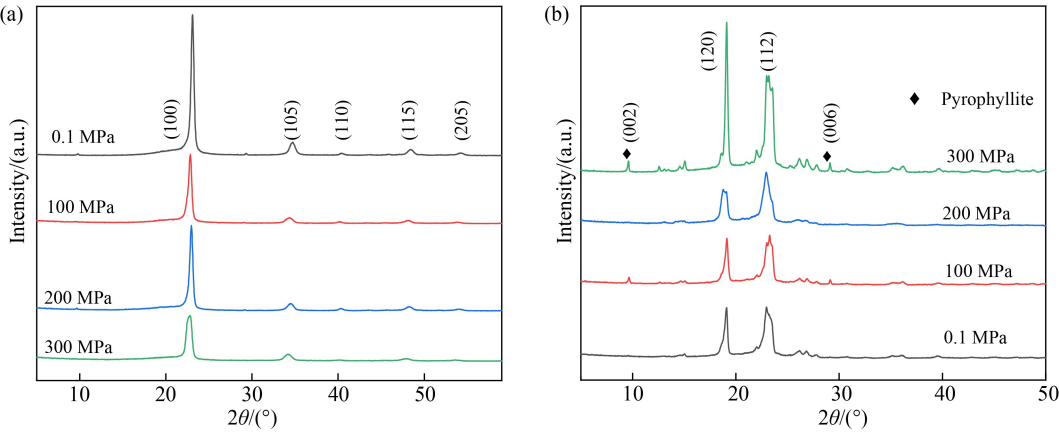


图 6 常压及 100、200、300 MPa 压力下熔体结晶回收样品的 XRD 谱图：(a)POM，(b) PEO

Figure 6 XRD patterns of polymer samples recovered from melt crystallization at ambient pressure, 100, 200, and 300 MPa for (a) POM and (b) PEO

3 结论

本文采用差热分析法测量了 50~300 MPa 压力范围内 POM 和 PEO 的熔融温度，发现 POM 和 PEO 的熔融温度随着压力的增加而升高，并拟合了熔融温度随压力的变化关系式。对回收样品进行 XRD 分析，发现 100、200、300 MPa 压力下 POM 和 PEO 熔体的凝固结构，具有与常压下熔体凝固相同的晶体结构，表明常压相在 300 MPa 以内为稳定相。在不发生结构相变和降解的情况下，本文中熔融温度与压力的关系式也可用于推算更高压力下 POM 和 PEO 的熔融温度。本文的实验结果为进一步开展高压下 POM 和 PEO 结晶或退火研究提供了参考。

参考文献：

- [1] 王彪, 万同, 曾威. 高分子通报, 2012, (10): 63~79.
- [2] 张雄伟, 黄锐. 高分子通报, 1994, (2): 86~96.
- [3] Wunderlich B, Arakawa T. J Polym Sci A Polym Phys, 1964, 2(8): 3697~3706.
- [4] Lu J, Huang R, Oh I K. Macromol Chem Phys, 2007, 208(4): 405~414.
- [5] Khazraei P K F, Dhib R. Polym Eng Sci, 2019, 59(1): 74~85.
- [6] Bernat R, Maksym P, Tarnacka M, Malarz K, Mrozek-Wilczkiewicz A, Biela T, Golba S, Kaminska E, Paluch M, Kaminski K. RSC Adv, 2021, 11: 34806~34819.
- [7] Hsu S, Kayama Y, Ohno K, Sakakibara K, Fukuda T, Tsujii Y. Macromolecules, 2020, 53: 132~137.
- [8] Huang J, Fu X, Shao C, Ma Z, Wang Y, Liu C, Shen C. Polym Eng Sci, 2019, 59: 439~446.
- [9] Yuan C, Xu Y, Yang K, Wang Y, Wang Z, Cheng X, Su L. Polym Adv Technol, 2018, 29:3049~3055.
- [10] Hattori T, Hikosaka M, Ohigashi H. Polymer, 1996,37(1): 85~91.
- [11] Davidson T, Wunderlich B. J Polym Sci A Polym Phys, 1969, 7(12): 2051~2059.
- [12] Guggenheim S, van Groos A F K. J Therm Anal, 1992, 38(7): 1701~1728.
- [13] Faughey G J, Sharma S S, McCall R D. J Appl Polym Sci, 2000, 75(4): 508~514.
- [14] Dlubek G, Wawryszczuk J, Pionteck J, Goworek T, Kaspar H, Lochhaas K H. Macromolecules, 2005, 38(2): 429~437.
- [15] Seeger A, Freitag D, Freidel F, Luft G. Thermochim Acta, 2004, 424(1-2): 175~181.
- [16] He J, Zoller P. J Polym Sci B Polym Phys, 1994, 32(6): 1049~1067.
- [17] Maeda Y, Yokoyama H. Thermochim Acta. 2006, 441(2): 156~161.
- [18] Rohindra D R, Tanaka M, Kuboyama K, Ougizawa T. J Polym Sci B Polym Phys, 2009, 47(18): 1799~1808.
- [19] Li L, Huang R, Lu A, Nie F, Hong S, Wang C, Zhong Y, Wang D. Polymer, 2000, 41: 6943~6947.
- [20] Yang G, Li X, Chen J, Yang J, Huang T, Liu X, Wang Y. Colloid Polym Sci. 2012, 290: 531~540.
- [21] Fu X, Jia W, Li X, Wang Y, Wang Z, Liu C, Shen C, Shao C. J Polym Sci B Polym Phys, 2019, 57: 651~661.
- [22] Liu H, Wang J, Jiang P, Yan F. J Appl Polym Sci, 2020, 137(20): 48686.
- [23] Chen C, Zhang Z, Zhao X, Ye L. Compos Part A Appl Sci Manuf, 2020, 132: 105856.
- [24] Ditta A, Laurandel H, Breynaert F, Travert A, Le P L. Polym Degrad Stabil, 2016, 131: 122~131.
- [25] Zhao X, Ye L. Compos Sci Technol, 2011, 71(10): 1367~1372.
- [26] Bazan P, Nykiel M, Kuciel S. Polym Eng Sci, 2021, 61(2): 600~611.
- [27] De S F, Gnerre C, Nobile M R, Lamberti G. Polym Test, 2017, 57: 203~208.
- [28] Sardar D, Radcliffe S V, Baer E. Polym Eng Sci. 1968, 8(4): 290~301.
- [29] Liu H, Wang J, Jiang P, Yan F. J Appl Polym Sci. 2020,137(20): 48686.
- [30] 严瑞喧. 水溶性高分子. 北京: 化学工业出版社, 1998, 245~305.
- [31] Ngai K S, Ramesh S, Ramesh K, Juan J C. Ionics, 2016, 22(8): 1259~1279.
- [32] Monfardini C, Schiavon O, Calieeti P, Morpurgo M, Harris J M, Veronese F M. Bioconjug Chem, 1995, 6(1): 62~69.
- [33] Yong L, Chen J, Misoska V, Wallace G G. React Funct Polym, 2007, 67(5): 461~467.
- [34] Tripatanasuwan S, Zhong Z, Reneker D H. Polymer, 2007, 48(19): 5742~5746.
- [35] Li H R, Mao P S, Davis M, Yu Z B. Compos Commun, 2021, 23: 100599.
- [36] Fortune L R, Malcolm G N. J Phys Chem, 1960, 64(7): 934~935.
- [37] 洪时明, 刘秀茹. 静高压实验原理. 北京: 科学出版社, 2021, 9~10.
- [38] 余焜. 材料结构分析基础. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 2010, 394~398.
- [39] 何曼君. 高分子物理. 第 3 版. 上海: 复旦大学出版社, 2007, 171~172.
- [40] Tadokoro H, Yasumoto T, Murahashi S, Nitta I. J Polymer Sci, 1960, 44(143): 266~269.
- [41] Lorthioir C, Laupretre F, Sharavanan K, Lange R F, Desbois P, Moreau M, Vairon J P. Macromolecules, 2007, 40(14): 5001~5013.
- [42] Wang Y, Zhao W, Wang X, Wu D. Fiber Polym, 2016, 17(9):1464~1474.
- [43] Zhou C, Chu R, Wu R, Wu Q. Biomacromolecules, 2011, 12(7): 2617~2625.
- [44] Wang M, Jin H J, Kaplan D L, Rutledge G C. Macromolecules, 2004, 37(18): 6856~6864.
- [45] Li G, Zeng J, Luo J, Liu M, Jiang T, Qiu G. Appl Clay Sci, 2014, 99: 282~288.

Melting Temperature Measurement of Polyoxymethylene and Poly(ethylene oxide) under High Pressure

WANG Ju, LIANG Ce, LIU Xiu-ru*

(*Institute of High Temperature High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China*)

Abstract: The melting temperature and crystallization temperature under high pressure are of importance for studying the high-pressure crystallization and annealing of polymers. In this study, the melting temperature of polyoxymethylene (POM) and poly(ethylene oxide) (PEO) were measured by the differential thermal analysis method in the range of 50~300 MPa. It was found that the melting temperatures of POM and PEO increased with the increasing pressure. The fitted $T_m(P)$ relationships were $T_m(K)=441.2+0.1044P$ (MPa) and $T_m(K)=345.1+0.1143P$ (MPa) for POM and PEO, respectively. The XRD analysis revealed that the recovered samples which crystallized under 100, 200 and 300 MPa had the same structure with that under ambient pressure, indicating that the structure of crystal phase is stable up to 300 MPa. The experimental results in this study provide reference data for the high-pressure crystallization and annealing of POM and PEO.

Key words: Polyoxymethylene; Poly(ethylene oxide); High-pressure differential thermal analysis; Melting temperature; Crystallization temperature