

УДК 541.64:536.4

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ

К. А. МОВСИСЯН

Горисский филиал ЕрПИ

Р. А. ГАСПАРЯН, А. М. ОВСЕПЯН

Ленинградский государственный университет

(Поступила в редакцию 18 сентября 1989 г.)

Рассмотрен процесс кристаллизации в сшитых полимерах. Получено выражение для скорости кристаллизации сшитых полимеров, зависящей, как от температуры кристаллизации, так и от концентрации сшивок. Показано, что при заданной температуре изотермической кристаллизации рост концентрации сшивок приводит к уменьшению скорости кристаллизации и при некоторой критической концентрации кристаллизация не протекает вообще, что и наблюдается на эксперименте.

При рассмотрении процесса кристаллизации в сшитых полимерах следует учесть, что вокруг каждой сшивки образуются области, в которых кристаллизация затруднена и даже невозможна. Поэтому в таких системах зародышеобразование и кристаллизация будут протекать в ограниченных областях, заключенных между ближайшими сшивками. Процесс образования кристаллита толщиной l и поперечным сечением S в этих областях (далее именуемые нами «микрообластями») будет описываться термодинамическим потенциалом вида [1]

$$\Delta g = 2\sigma_T S + C\sigma_b \sqrt{S}l - \Delta h \left(1 - \frac{T}{T_{пл}^0}\right) Sl + T \sum_i \Delta S_i, \quad (1)$$

где σ_T , σ_b — торцевая и боковая поверхностные энергии на единицу площади раздела фаз, Δh и $T_{пл}^0$ — удельная энтальпия и температура плавления идеального полимера с бесконечно большими размерами кристаллитов, C — постоянная, определяемая формой кристаллита.

Для изменения конформационной энтропии ($\sum \Delta S_i$) аморфных участков цепей, валентно-связанных с кристаллитами, в работе [1] получено выражение

$$\sum_i \Delta S_i = \frac{3K\varepsilon\gamma}{2a} S \frac{l}{L-l}, \quad (2)$$

где K — постоянная Больцмана, a — эффективная площадь поперечного сечения сегмента макромолекулы, ε — относительное число аморфных участков цепей, валентно-связанных с кристаллитом и конформационно препятствующих его росту, γ — параметр, учитывающий наличие в расплаве фи-

зических сшивок: $v = 1 + l^*/l_c$ (l^* — критический размер зародыша, l_c — среднее расстояние между физическими сшивками в расплаве), L — размер «микрообласти» вдоль оси цепи. Размер «микрообласти» L для статистически сшитой системы равен среднему расстоянию между ближайшими сшивками R_c . При получении выражения (2) мы пренебрегли конформационными затруднениями, связанными с ростом кристаллита поперек цепей, т. е. в поперечном направлении кристаллит полностью заполняет предоставленную ему «микрообласть», ($S \simeq L^2 = R_c^2$). Определяя степень кристалличности α сшитого полимера, как Sl/R_c^3 легко показать, что $\alpha \simeq l/R_c = l/L$. Далее, учитывая, что экспериментально наблюдаемые степени кристалличности изотропно сшитых полимеров обычно не превышают 30% [2], выражение (1), с учетом (2), можно записать

$$\Delta g = 2\sigma_T S + C\sigma_0 \sqrt{S} l - \Delta h \left(1 - \frac{T}{T_{пл}}\right) Sl, \quad (3)$$

$$\text{где } T_{пл}^n = T_{пл}^0 \left(1 + \frac{3K\varepsilon v T_{пл}^0}{2\alpha R_c \Delta h}\right) \quad (4)$$

есть температура плавления изотропно-сшитого полимера при заданной концентрации сшивок C (или заданного среднего расстояния R_c между ближайшими сшивками).

Критические размеры (l^* , s^*) кристаллического зародыша определяются из условий экстремума Δg , т. е. $(\partial \Delta g / \partial l)_s = 0$ и $(\partial \Delta g / \partial s)_l = 0$ и, как следует из (3), равны

$$l^* = \frac{4\sigma_T T_{пл}^n}{\Delta h (T_{пл}^n - T)} \quad \sqrt{S^*} = \frac{C\sigma_0 T_{пл}^n}{\Delta h (T_{пл}^n - T)}. \quad (5)$$

Энергетический барьер Δg^* , который должен преодолеть зародыш в «микрообласти», чтобы превратиться в термодинамически стабильный кристаллит, определим из (3) подставляя вместо l и S их критические значения l^* и S^* из (5)

$$\Delta g^* = \frac{2C^2 \sigma_0^2 \sigma_T (T_{пл}^n)^2}{(\Delta h)^2 (T_{пл}^n - T)^2}. \quad (6)$$

Наличие в сшитых полимерах статистически независимых кристаллизующихся «микрообластей» приводит к тому, что при небольших степенях переохлаждения, скорость кристаллизации сшитого полимера контролируется скоростью зародышеобразования в «микрообласти», т. е.

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta g^*}{KT}\right). \quad (7)$$

Подставляя выражение (6) и (4) в (7), получим следующее выражение для температурной зависимости скорости кристаллизации сшитых полимеров

$$\ln v = \text{const} - \frac{2C^2 \sigma_0^2 \sigma_T (T_{пл}^0)^2}{KT(\Delta h)^2 \left| T_{пл}^0 - \left(1 + \frac{3K T_{пл}^0 \varepsilon v}{2\alpha R_c \Delta h}\right) T \right|^2}. \quad (8)$$

Таким образом из (8) следует, что при заданной температуре T изотермической кристаллизации скорость кристаллизации сшитого полимера уменьшается с ростом концентрации сшивок ($n \sim R_c^{-3}$) и при некоторой концентрации $n_k(T)$ кристаллизация не протекает вообще. Выражение (8) позволяет качественно объяснить наблюдаемую на эксперименте специфику кинетических изотерм сшитых полимеров, по сравнению с чистыми гибкоцепными гомополимерами. А, именно, что при небольших степенях переохлаждения изотермы наблюдаемые при кинетических исследованиях разветвленного полиэтилена не совмещаются при сдвиге и их форма зависит от температуры кристаллизации (см. рисунок). В начале процесса

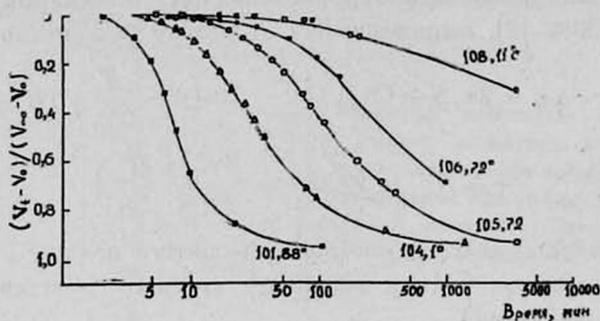


Рис. 1. Зависимости $(V_t - V_0) / (V_\infty - V_0)$ от времени кристаллизации разветвленного полиэтилена [2]. Для каждой изотермы указана температура кристаллизации.

перехода кристаллизация протекает в «микрообластях» с наибольшими значениями L (т. е. расстояниями между ближайшими сшивками), что приводит к уменьшению R_c для оставшейся расплавленной фазы.

Уменьшение R_c в процессе кристаллизации приведет к уменьшению температуры плавления изотропно-сшитого полимера (см. формулу (4)), а также, согласно (8), к замедлению скорости дальнейшей кристаллизации. Таким образом, наблюдаемое на эксперименте уменьшение скорости нуклеации сшитых полимеров при развитии процесса кристаллизации может быть объяснено полидисперсностью расстояния между ближайшими сшивками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаспарян К. А. и др. Высокомолекулярные соединения. Изд. Наука, М., 30, 465 (1988).
2. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. Изд. химия, М.—Л., 1966, 333 с.

ԿԱՏԱՐՎՈՂ ՊՈՒՄԵՐՆԵՐԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Չ. Ն. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ, Ռ. Ա. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Ա. Մ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ

Քննարկված է բյուրեղացման պրոցեսը կարված պոլիմերներում: Նման պոլիմերների համար ստացված է նոր արտահայտություն բյուրեղացման արագության համար՝ կախված ինչպես բյուրեղացման շերտաստիճանից, այնպես էլ կարերի կոնցենտրացիայից: Ցույց է տրվում, որ իզոթերմ բյուրեղացման տրված շերտաստիճանում կարերի կոնցենտրացիայի աճը բերում է բյուրեղացման արագության նվազմանը և որոշակի կրիտիկական կոնցենտրացիայի դեպքում բյուրեղացումը ընդհանրապես չի ընթանում որը և դիտվում է փոթոնում:

CRYSTALLIZATION KINETICS OF CROSSLINKED POLYMERS

K. A. MOVSESYAN, R. A. GASPARYAN, A. M. OVSEPYAN

The process of crystallization of crosslinked polymers has been considered. An expression was derived for the rate of crystallization of crosslinked polymers as a function of crystallization temperature and the concentration of crosslinkings. It is shown that at the temperature of isothermic crystallization the rate of crystallization decreases as a result of an increase in the concentration of crosslinkings. At some critical concentration the crystallization does not proceed that is confirmed by experimental observations.