

УДК 537.226

РАСЧЕТ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕРВАЛА ПЛАВЛЕНИЯ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

А. М. МАШУРЯН, Г. Т. ОВАНЕСОВ, З. А. ГРИГОРЯН, К. А. ГАСПАРЯН

Научно-производственный кооператив «Франк»
Ереванское военно-авиационное летно-техническое училище
Армянский государственный инженерный университет
Санкт-Петербургский технологический институт

(Поступила в редакцию 17 декабря 1996г.)

Проведен расчет изменения степени кристалличности полимеров в интервале температур плавления в зависимости от температуры кристаллизации с учетом отличия конформационной энтропии частей макромолекул межкристаллитного слоя и макромолекул аморфных областей. Получено удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных температурных зависимостей степени кристалличности. Расчетное соотношение позволяет описать изменение степени кристалличности и интервала плавления в зависимости от температуры кристаллизации.

При кристаллизации полимеров части макромолекул в виде регулярных и нерегулярных складок, проходных макромолекул и концов цепей не входят в кристаллиты и составляют аморфную фазу межкристаллитного слоя [1, 2]. Известно [3, 4], что закристаллизованные полимеры не обладают строго определенной температурой плавления. При повышении температуры в интервале плавления увеличивается содержание аморфной фазы. Рост содержания аморфной фазы при повышении температуры подтверждается исследованиями изменения степени кристалличности в процессе плавления [3, 5]. Свободная энергия плавления ламелярного кристаллита зависит не только от его структуры, но и от конформационной энтропии участков макромолекул, распределенных в пределах межкристаллитного слоя [6]. Понижение температуры кристаллизации приводит к росту дефектности кристаллической структуры и изменяет соотношение и размеры частей макромолекул межкристаллитного слоя.

Целью настоящей работы является расчет аналитической зависимости степени кристалличности от температуры в интервале плавления.

Сравнение с экспериментальными результатами проводилось на примере полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с индексом расплава 0,25 г/10 мин., плотностью $\rho = 0,956 \text{ г/см}^3$ и молекулярным весом $1,49 \cdot 10^5$. Плавление кристаллической структуры исследовалось на дифференциальном микрокалориметре марки «Э. Кальве-200» при скорости подогрева 2,7 град/ч. Образцы ПЭВП весом 2,5 г помещались

в цилиндрический сосуд и выдерживались при температуре 165°C в течение 45 мин до полной аморфизации. Изотермическая кристаллизация проводилась в микрокалориметре при температурах 120,65°C и 122,6°C. Степень кристалличности определялась по методике, описанной в работе [5].

Расчет аналитической зависимости степени кристалличности от температуры в интервале плавления производится с учетом отличия конформационной энтропии частей макромолекул межкристаллитного слоя и макромолекул аморфных областей. При кристаллизации изменение свободной энергии кристалла высотой l и торцевой площадью θa (θ —число отрезков макромолекул в поперечном сечении кристалла, a —эффективная площадь поперечного сечения каждого отрезка цепи) может быть представлено в виде

$$\Delta F = 2\theta a \sigma_s + GL\sqrt{\theta a} \sigma_s - \theta a l \Delta f + T \sum_{i=1}^m \Delta S_i, \quad (1)$$

где G —численная константа, зависящая от формы пластинки, σ_s , σ_t —удельные энергии боковой и торцевой поверхностей, Δf —изменение объемной свободной энергии, ΔS_i —изменение конформационной энтропии i -ого «аморфного» участка цепи, связанное с кристаллитом. Согласно модели зародышеобразования гибкоцепных полимеров, предложенной в работе [2], основной вклад в изменение конформационной энтропии вносят петлеобразно зацепленные в кристалле «аморфные» участки цепей, такие, как регулярные и нерегулярные складки. В момент образования зародыша они имеют эффективную длину L . При этих условиях

$$\sum_{i=1}^m \Delta S_i = \frac{3}{2} k \epsilon \theta \frac{l}{L-l}, \quad (2)$$

где m —числа натурального ряда, ϵ —относительное число «аморфных» петель, связанных с кристаллом, k —постоянная Больцмана. Степень кристалличности определяется, как $\alpha = \frac{l}{L}$. Условие ее равновесия запишется в виде

$$\frac{d\Delta F}{d\alpha} = GL\sqrt{\theta a} \sigma_s + \frac{3}{2} k T \epsilon \theta \frac{1}{(1-\alpha)^2} - L \theta a \Delta f = 0.$$

Из условия для изменения объемной свободной энергии $\Delta f = \Delta h_0 \left(1 - \frac{T}{T_{пл}^0}\right)$, где Δh_0 , $T_{пл}^0$ —соответственно энтальпия и температура плавления идеального кристалла, легко получить выражение, связывающее равновесную степень кристалличности с температурой:

$$\frac{1}{(1-\alpha)^2} = \frac{1}{T} \frac{\Delta h_0 - \frac{C \sigma_s}{\sqrt{\theta a}}}{\frac{3}{2} k \frac{\epsilon}{aL}} - \frac{1}{T_{пл}^0} \frac{\Delta h_0}{\frac{3}{2} k \frac{\epsilon}{aL}}. \quad (3)$$

Сравнительная оценка величин Δh_0 и $\frac{G\sigma_0}{\sqrt{6}a}$ показывает, что, начиная с небольших значений $\sqrt{6}a$, Δh_0 на два и более порядка больше, чем значение $\frac{G\sigma_0}{\sqrt{6}a}$. Пренебрегая этим членом в соотношении (3), получим

$$\frac{1}{(1-\alpha)^2} = \frac{\Delta h_0}{\frac{3}{2}k\frac{\varepsilon}{aL}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{пл}^0} \right). \quad (4)$$

Согласно выражению (4), равновесная степень кристалличности зависит от температуры кристаллизации, структуры полимерного расплава в момент зародышеобразования (L), морфологии зародышеобразования (ε) и термодинамических параметров кристалла ($\frac{1}{T_{пл}^0}$ и a). В изометрических условиях температура кристаллизации будет полностью определять параметр $\frac{\varepsilon}{L}$ и конечную равновесную степень кристалличности ($\alpha_{кр}$):

$$\frac{1}{(1-\alpha_{кр})^2} = \frac{\Delta h_0}{\frac{3}{2}k\frac{\varepsilon}{aL}} \left(\frac{1}{T_{кр}} - \frac{1}{T_{пл}^0} \right). \quad (5)$$

По соотношению (5) и с помощью (4) можно легко получить температурную зависимость степени кристалличности (кривые плавления) для образцов, закристаллизованных при различных температурах, из соотношения

$$\frac{1}{(1-\alpha)^2} = \frac{1}{T} \frac{1}{(1-\alpha_{кр})^2} \left(\frac{1}{T_{кр}} - \frac{1}{T_{пл}^0} \right) - \frac{1}{T_{пл}^0} \frac{1}{(1-\alpha_{кр})^2} \left(\frac{1}{T_{кр}} - \frac{1}{T_{пл}^0} \right). \quad (6)$$

Согласно определению, температура плавления полимера $T_{пл}^*$ — это температура, при которой исчезают последние следы кристалличности ($\alpha=0$). Используя это условие, получим

$$\frac{1}{(1-\alpha)^2} = \frac{1}{T} \frac{1 - \frac{1}{(1-\alpha_{кр})^2}}{\frac{1}{T_{пл}^*} - \frac{1}{T_{кр}}} - \frac{1}{T_{пл}^*} \frac{\frac{1}{T_{кр}} - \frac{1}{(1-\alpha_{кр})^2}}{\frac{1}{T_{пл}^*} - \frac{1}{T_{кр}}}. \quad (7)$$

Соотношение (7) позволяет установить характер изменения степени кристалличности в интервале температур плавления.

Нами установлено удовлетворительное соответствие экспериментальной и расчетной зависимостей степени кристалличности в интервале температур плавления. Соответствие экспериментальных и расчетных данных показывает возможность использования соотношения (7) для установления взаимосвязи температурного изменения степени

кристалличности и температуры кристаллизации. Отклонение экспериментальных зависимостей от расчетной на начальной стадии плавления, по-видимому, связано с отличием модельного представления структуры межкристаллитного слоя от реальной. При расчете формулы (7) не учитывается характер изменения структуры межкристаллитного слоя в зависимости от степени дефектности кристаллитов или распределения их по размерам. Согласно соотношению (7), при изотермической кристаллизации гомополимера характеристики плавления кристалла определяются не только его морфологией, но и конформационной энтропией петлеобразно закрепленных в кристалле частей макромолекул межкристаллитного слоя, отличающейся от конформационной энтропии макромолекул аморфных областей. Учет конформационной энтропии частей макромолекул межкристаллитного слоя в соотношении (1) для свободной энергии зародыша кристаллизации позволяет получить удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных результатов исследования процесса плавления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Фишер. В кн.: Физическая химия за рубежом. М., Мир, 1970, с. 9.
2. К. А. Гаспарян, В. А. Бороховский, Л. К. Севастьянов, Р. Г. Мирзоев, В. Г. Баранов. Высокомолек. соед., А 18, №3, 549 (1976).
3. Л. Манделькern. Кристаллизация полимеров. Л., Химия, 1966.
4. Г. Т. Ованесов, Д. А. Нерсисян, Ю. К. Кабала. Изв. АН Армянской ССР, Физика, 8, 297 (1973).
5. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский. Высокомолек. соед., А 8, №3, 395 (1966).
6. С. Г. Владовский, В. Г. Баранов. Высокомолек. соед., А 8, №2, 258 (1983).

ՀԱՌՈՒՆ ՇՂԹԱՆՆԵՐՈՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՀԱՎԱՆ ՏԻՐՈՒՅԹԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ՀԱՇՎԱՐԿ

Ա. Մ. ՄԱՇՈՐԻԱՆ, Գ. Թ. ՕՎԱՆԵՍՈՎ, Զ. Ա. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, Կ. Ա. ԳԱՍՊԱՐԻԱՆ

Հաշվի առնելով միջբյուրեղական թաղանթի և ամորֆ տիրույթի մակրոմոլեկուլների կոնֆորմացիոն էնտրոպիայի տարբերությունը հալման շերմաստիճանային տիրույթում կախված բյուրեղացման շերմաստիճանից, կատարված է պոլիմերների բյուրեղացման աստիճանի փոփոխման հաշվարկ, Ստացված է փորձնական և հաշվարկային բյուրեղացման աստիճանի շերմաստիճանային կախվածության բավարար համապատասխանություն:

CALCULATION OF THE FLEXIBLE CHAIN POLYMERS MELTING RANGE DEPENDENCE ON THE CRYSTALLIZATION TEMPERATURE

A. M. MASHOORIAN, G. T. OVANESOV, Z. A. GRIGORIAN, K. A. GASPARIAN

A calculation of the change of the crystallization rate in the range of the melting temperature has been done depending on the crystallization temperature taking into consideration the difference of the conformational entropy of macromolecule parts of an intercrystallite layer and macromolecules of amorphous areas. A satisfactory accordance of calculated and experimental temperature dependences of the crystallization is obtained.