

УДК 678.7

ТЕРМОКИНЕТИКА ПЛАВЛЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Р.А. ГАСПАРЯН¹, К.А. МОВСИСЯН²

¹Санкт-Петербургский институт машиностроения

²Горисский филиал государственного инженерного университета Армении

(Поступила в редакцию 27 октября 2002 г.)

Получена зависимость температуры плавления модифицированных полимеров как от температуры изотермической кристаллизации, так и от концентрации и объемной доли некристаллизующейся компоненты. Изучен вопрос о влиянии скорости нагревания на температуру плавления. Показано, что полученное выражение для температуры плавления хотя и совпадает по форме с уравнением Гофмана-Фикса, однако существенно отличается от него. Параметр β , в отличие от соответствующего параметра в уравнении Гофмана-Фикса, зависит от конечной степени кристалличности, а также, что очень важно, от скорости нагревания.

При изучении процесса плавления важное значение имеет структура "модифицированных" (т.е. отличных по своему строению и составу от гомополимеров или базовых марок материалов) полимеров. Очевидно, что температура плавления "модифицированных" полимеров будет существенно зависеть не только от его состава и способа модифицирования, но и от условий получения кристаллического состояния. Из широкого класса модифицированных полимеров в данной работе будут рассмотрены лишь те, которые можно отнести к подклассу полимерных систем, содержащих структурные нерегулярности не очень высокой концентрации. Наличие в расплаве гибкоцепного полимера статистических структурных нерегулярностей (сшивок, некристаллизующихся областей в статистических сополимерах или боковых цепей в разветвленных полимерах и т.п.) приводит к тому, что в процессе кристаллизации возникают некристаллизующиеся области (средний линейный размер которых обозначим как r), статистически разбросанные по всему объему полимера. Очевидно, что как r , так и среднее расстояние между ближайшими нерегулярностями R_C (заметим, что $R_C \sim N_C^{-1/3}$; N_C – концентрация некристаллизующейся компоненты в изучаемом гибкоцепном полимере) будут влиять на процесс плавления.

1. **Термодинамическая модель.** Для определения температуры плавления кристаллического полимера будем исходить из условия фазового равновесия между частично-кристаллическим и полностью аморфным состояниями. Изменение термодинамического потенциала ΔG при возникновении микродвухфазного кристаллического состояния в гибкоцепном полимере, согласно [1], можно представить в виде $\Delta G = G_c(N, p, T) - G_a(N, p, T) = N\Delta g$, где N – концентрация микрообластей (микрообласть – область, включающая в себя кристаллит и валентно связанную с ним аморфную прослойку). Тогда условие равенства химических потенциалов, необходимое для существования фазового равновесия между кристаллическим и аморфным состояниями, для гибкоцепных полимеров запишется в виде

$$\partial \Delta G / \partial N = g_c(p, T) - g_a(p, T) = \Delta g = 0. \quad (1)$$

Выражение для термодинамического потенциала Δg образования кристаллита толщиной l и площадью поперечного сечения S в модифицированных гибкоцепных полимерах, согласно работе [2], имеет вид

$$\Delta g = 2\sigma_f S + c\sigma_s \sqrt{S} l - \Delta h \left(1 - T/T_{melt}^0\right) Sl + \sigma(T, R^*) \frac{lS}{L-l}, \quad (2)$$

где σ_f, σ_s – удельные торцевая и боковая поверхностные энергии; $\Delta h, T_{melt}^0$ – удельная энтальпия и температура плавления идеального макроскопического кристалла; c – константа, определяемая формой кристаллита. Величина $\sigma(T, R^*)$ зависит как от концентрации N_c , так и от объемной доли некристаллизующейся компоненты $x_c = r/R_c = N_c^{1/3} r$:

$$\sigma(T, R) = \frac{3k\epsilon T}{2a(1 - L/R^*)}, \quad R^* = R_c - r, \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана; ϵ – относительное число аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом и конформационно препятствующих его росту; a – эффективная площадь поперечного сегмента кристаллизующейся компоненты.

В дальнейшем будем считать, что в исследуемых полимерах, подвергающихся плавлению, кристаллиты принимают форму ламелей с $\sqrt{S}/l \gg 1$. Тогда, подставляя выражения (2) и (3) в условие фазового равновесия (1), после несложных преобразований получим

$$T_{melt} = T_{melt}^0 \{1 - [2\sigma_f/l + \sigma/(L-l)]/\Delta h\}. \quad (4)$$

Уравнение (4) принципиально отличается от уравнения Томсона-Гиббса в том же приближении (см., например, [3])

$$T_{melt} = T_{melt}^0 [1 - (2\sigma_f/\Delta h)], \quad (5)$$

согласно которому, независимо от предыстории, образцы с одинаковой толщиной l ламелярных кристаллитов должны плавиться при одной и той же температуре. Из уравнения (4) следует, что при равенстве толщин ламелей образцы, в зависимости от термической предыстории (т.е. температуры кристаллизации) имеют разные L и, следовательно, будут плавиться при различных температурах. Наличие в выражении для температуры плавления большого периода L^* , отличающего кристаллические гибкоцепные полимеры от низкомолекулярных соединений, и является основной особенностью соотношения (4), отличающей его от предшествующих теорий плавления полимеров, в том числе и от уравнения Томсона-Гиббса.

До сих пор мы обходили стороной механизм разрушения кристаллического состояния в гибкоцепных полимерах. Будем считать, что разрушение кристаллического состояния протекает по торцевой поверхности с уменьшением толщины ламели. Существует неопределенность, как видно из выражения (4), для величины температуры плавления, связанная с толщиной ламели в момент плавления. Для снятия этой неопределенности необходимо условие фазового равновесия (1) дополнить информацией: плавление в гибкоцепных полимерах будет протекать при температуре $T_{melt.eq.}$, когда фазовое равновесие имеет место также внутри микрообласти. Поэтому, если предположить, что разрушение кристаллического состояния в гибкоцепных полимерах протекает по торцевой поверхности ламели, то для определения температуры плавления $T_{melt.eq.}$ будем исходить из условий

$$\Delta g = 0; \quad \partial \Delta g / \partial l = 0. \quad (6)$$

Подстановка выражений (2) и (3) в условия (6), после несложных преобразований, приводит к следующему соотношению:

$$T_{melt.eq.} = T_{melt}^0 \left\{ 1 - \frac{1}{L \Delta h} \left[\sqrt{2\sigma_f} + \sqrt{\sigma} \right]^2 \right\}, \quad (7)$$

Таким образом, равновесная температура плавления $T_{melt.eq.}$ (не путать с T_{melt}^0 — температурой плавления идеального макроскопического кристалла изучаемого полимера) зависит от большого периода L , т.е. от суммарной толщины кристаллита и прилегающей к нему аморфной прослойки. Из формулы (7) видно, что для определения величины T_{melt}^0 необходима экстраполяция $L \rightarrow \infty$, а не $l \rightarrow \infty$, как это следует из уравнения Томсона-Гиббса, и, по-видимому, это являлось причиной неоднозначности величины T_{melt}^0 для полиэтилена, полученной разными авторами (см., например, [3]).

Необходимо отметить, что формулы (3) и (6), в предположении, что исследуемые полимеры закристаллизованы до конца, т.е. кристаллиты достигли своих конечных равновесных толщин l_k , приводят к одина-

ковой величине для температуры плавления линейных гибкоцепных полимеров:

$$T_{melt} = T_{melt}^0 \left(1 - \frac{2\sigma_f}{\alpha_0 l_c \Delta h} \right). \quad (8)$$

При нахождении выражения (8) мы воспользовались уравнением, связывающим конечную толщину кристаллита l_c и большой период L^* при изотермической кристаллизации модифицированных полимеров [2]:

$$2\sigma_f = - \frac{3k\epsilon T l_c^2}{2a(1-2l_0^*/R^*)(L^*-l_c)^2} = 0, \quad (9)$$

которое можно представить в виде

$$\alpha_0 = l_c / L^* = 1 / (1 + \sqrt{\sigma / 2\sigma_f}). \quad (10)$$

В дальнейшем будем считать, что образцы гибкоцепных полимеров, подвергающиеся плавлению, закристаллизованы в изотермических условиях и при этом толщины ламелярных кристаллитов достигают своих конечных равновесных значений. Тогда равновесную температуру плавления гибкоцепного полимера, определяемую из условий (6), будем просто обозначать как T_{melt} .

Для модифицированных гибкоцепных полимеров толщина кристаллита l_c и большой период L^* описываются формулами

$$l_c = l_0 / \alpha_0; \quad L^* = l_0 / \alpha_0^2; \quad l_0 = 4\sigma_f T_{melt}^0 / [\Delta h(T_{melt}^0 - T_c)], \quad (11)$$

где α_0 определяется следующим уравнением:

$$\alpha_0 = 1 / \left[1 + \sqrt{\frac{3k\epsilon T(1-x_c)}{4\sigma_f a(1-x_c - 2l_0^* N_c^{1/3})}} \right]. \quad (12)$$

Степень кристалличности α_c полимеров, содержащих структурные нерегулярности, связана с параметром α_0 соотношением $\alpha_c = (1 - x_c^3) \alpha_0$.

Подстановка (11) в выражение (8) позволяет получить зависимость T_{melt} от температуры T_c изотермической кристаллизации для модифицированных полимеров с низкой концентрацией некристаллизующейся компоненты:

$$T_{melt} = (T_{melt}^0 + T_c) / 2. \quad (13)$$

Необходимо отметить, что такая простая зависимость температуры плавления T_{melt} от температуры изотермической кристаллизации T_c наблюдалась во многих экспериментах по плавлению гибкоцепных полимеров, содержащих структурные нерегулярности (см., например, [4]).

2. Влияние скорости нагревания на температуру плавления гибкоцепного полимера. Очевидно, что процесс плавления полимеров должен сопровождаться необратимыми эффектами. На это указывает, в частности, наблюдаемое в эксперименте (см., например, [3]) влияние скорости нагревания на температуру плавления гибкоцепного полимера. Поэтому при описании кинетики плавления гибкоцепного полимера будем исходить из термодинамики линейных необратимых процессов.

Так как термодинамический потенциал образования кристаллита в микрообласти в процессе плавления будет изменяться со временем, то удобно представить его в виде [5]

$$\Delta g = 2\sigma_f S + c\sigma_s \sqrt{S} l - \Delta h(1 - T/T_{\text{melt}}^0)Sl - T\Delta S_a(t). \quad (14)$$

Изменение конформационной энтропии $\Delta S_a(t)$ аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом, равно [2]

$$T\Delta S_{a0} = \sigma S l / (L - l), \quad (15)$$

в процессе плавления будет компенсироваться потоком энтропии в микрообласть. Очевидно, что компенсация возникшего в процессе кристаллизации обеднения конформационной энтропии аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом, будет зависеть от скорости нагревания в окрестности фазового перехода и может оказаться полной или частичной. Поэтому скорость нагревания будет существенно влиять на температуру плавления гибкоцепного полимера.

В дальнейшем будем считать, что температура $T(t)$, достигнутая в микрообласти к данному моменту времени t после начала процесса плавления, будет одинакова во всей микрообласти. Таким образом, мы предполагаем, что в процессе плавления гибкоцепного полимера внутри микрообласти выполняется равенство $\text{grad} T = 0$. Такое предположение реально ввиду микроскопичности размера микрообласти по сравнению с размером изучаемого образца. Тогда кинетика релаксации конформационной энтропии $\Delta S_a(t)$ в процессе плавления будет определяться величиной потока I энтропии в микрообласть. Полагая время релаксации ΔS_a гибкоцепного полимера равным τ_c , нетрудно для потока энтропии записать выражение $I = \Delta S_a / \tau_c$. Тогда, согласно закономерностям термодинамики линейных необратимых процессов [6], уравнение для баланса конформационной энтропии примет вид

$$d\Delta S_a / dt = -\Delta S_a / \tau_c. \quad (16)$$

Решая уравнение (16), получим уравнение

$$\Delta S_a(t) = \Delta S_{a0} \exp(-t / \tau_c), \quad (17)$$

описывающее кинетику релаксации изменения конформационной энтропии аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом,

в процессе плавления гибкоцепного полимера.

Подставляя уравнение (17), с учетом формулы (15), в выражение (14), получим

$$\Delta g(t) = 2\sigma_f S + c\sigma_s \sqrt{S} l - \Delta h(1 - T/T_{melt}^0)Sl + [\sigma Sl/(L-l)] \exp(-t/\tau_c). \quad (18)$$

Подстановка формулы (18) в условия (6) после несложных преобразований приводит к соотношению

$$T_{melt}(t) = T_{melt}^0 \left\{ 1 - \frac{2\sigma_f}{L^* \Delta h} \left[1 + \sqrt{\sigma/\sigma_f} \exp(-t/\tau_c) \right]^2 \right\}, \quad (19)$$

описывающему кинетику плавления гибкоцепных полимеров, содержащих структурные нерегулярности. Выражение (19) с помощью соотношения (10) приводится к виду

$$T_{melt} = [T_{melt}^0 (2\beta - 1) + T_c] / 2\beta, \quad (20)$$

где

$$\beta(t) = [\alpha_0 + (1 - \alpha_0) \exp(-t/2\tau_c)]^2. \quad (21)$$

Заметим, что хотя уравнение (20) по форме совпадает с уравнением Гофмана-Фикса, но существенно отличается от него. Параметр β , в отличие от соответствующего параметра в уравнении Гофмана-Фикса, зависит от концентрации и объемной доли некристаллизующейся компоненты, а также, что очень важно, от скорости нагревания.

При высоких скоростях нагревания, когда выполняется условие $t/\tau \leq 1$ (напомним, что время t обратно пропорционально скорости нагревания), согласно выражению (21), $\beta = 1$. В этом случае температура плавления гибкоцепных полимеров, содержащих структурные нерегулярности, описывается простейшим уравнением (13).

В случае бесконечно малых скоростей нагревания, когда выполняется условие $t/\tau \geq 1$, как видно из соотношения (21), $\beta = 1/\alpha_0^2$. Тогда уравнение (20) примет вид

$$T_{melt} = [T_{melt}^0 (2 - \alpha_0^2) + \alpha_0^2 T_c] / 2. \quad (22)$$

Уменьшение скорости нагревания, как следует из формул (20) и (21), приводит к возрастанию температуры плавления модифицированного гибкоцепного полимера. При этом температурный интервал, в котором находится температура плавления модифицированных гибкоцепных полимеров слабой концентрации некристаллизующейся компоненты, согласно соотношениям (13) и (22), определяется следующими граничными значениями: $T_{melt1} = (T_{melt}^0 + T_c)/2$ и $T_{melt2} = [T_{melt}^0 (2 - \alpha_0^2) + \alpha_0^2 T_c] / 2$. Можно сказать, что температурная точка плавления, которая должна наблюдаться для однокомпонентных низкомолекулярных соединений, в случае

гибкоцепных полимеров, содержащих структурные нерегулярности, превращается в линию фазового перехода. При этом температурная ширина $\Delta T_{melt} = T_{melt1} - T_{melt2}$ зависит от температуры изотермической кристаллизации и свойств изучаемого полимера и равна

$$\Delta T_{melt} = \frac{T_{melt}^0 - T_c}{2} (1 - \alpha_0^2). \quad (23)$$

3. Метод перколяции. Изучение кристаллического состояния модифицированных полимеров методом рассеяния рентгеновских лучей под большими углами [4,7] указывает, что рост концентрации сшивок приводит к расширению рефлексов от различных кристаллических плоскостей. Это, по-видимому, связано с возникновением внутренних напряжений из-за наличия некристаллизующихся областей, приводящих к уменьшению размеров кристаллитов и препятствующих установлению как продольной, так и поперечной упорядоченности.

Рассмотрим процесс исчезновения дальнего кристаллического состояния в гибкоцепных полимерах, содержащих структурные нерегулярности. Выделим вокруг каждой некристаллизующейся компоненты сферическую область радиуса

$$R = r + l^* / 2, \quad (24)$$

где $l^*(T)$ – критический размер кристаллического зародыша при заданной температуре T . В перекрывающихся сферических областях, как нетрудно видеть из выражения (24), при данной температуре T образование кристаллического состояния невозможно. Условие перекрытия сфер можно представить в виде

$$2R(T) = c / N_c^{1/3}. \quad (25)$$

Условие (25) позволяет при заданной концентрации сшивок N_c определить температуру исчезновения дальнего кристаллического порядка в гибкоцепных полимерах, содержащих структурные нерегулярности. Следует отметить, что вследствие статистического характера расположения некристаллизующихся компонент даже при $c < 1$ в системе будут существовать островки из перекрывающихся некристаллических сфер, пронизывающие весь образец, т.е. в полимерной системе присутствуют бесконечные некристаллизующиеся кластеры, препятствующие установлению дальнего кристаллического порядка. Критическая концентрация, необходимая для возникновения бесконечного некристаллизующегося кластера, препятствующего установлению дальнего кристаллического порядка в полимерах, согласно теории [8], определяется из условия

$$(4\pi/3)N_c(2R)^3 = B_c \approx 2,7. \quad (26)$$

Если рассматривать процесс плавления как исчезновение в системе дальнего кристаллического порядка, то соотношение (25), совместно с условием (26), позволяет определить температуру плавления T_{melt} гибкоцепных полимеров при заданной концентрации N_c некристаллизующейся компоненты. В соответствии с условием (26), постоянную c в выражении (25) следует положить равной приблизительно 0,86.

В работе [9] получено выражение для критической толщины l^* кристаллического зародыша в гибкоцепных полимерах, содержащих структурные нерегулярности

$$l^* = \frac{[(1+\alpha_0)^2 + 0,5]}{(1+\alpha_0^2) + \alpha_0^2} l_0^*, \quad (27)$$

где $\alpha_0 = l_c / L^*$ определяется соотношением (12). Так как в выражении (27) множитель, содержащий параметр α_0 , является слабой функцией от температуры T , то в дальнейших вычислениях будем считать его постоянным и для простоты равным единице. Тогда для критической толщины кристаллического зародыша получим выражение

$$l^* \approx l_0^* = \frac{4\sigma_f T_{melt}^0}{\Delta h(T_{melt}^0 - T_{melt})}. \quad (28)$$

Подставляя (24) с учетом выражения (28) в условие (25) и учитывая, что $c = 0,86$, приходим к уравнению

$$T_{melt} = T_{melt}^0 \left[1 - \frac{2\sigma_f N_c^{1/3}}{\Delta h(0,43 - rN_c^{1/3})} \right], \quad (29)$$

описывающему зависимость температуры плавления модифицированных полимеров от концентрации N_c и объемной доли некристаллизующейся компоненты. Необходимо отметить, что, в частности, для статистически сшитых систем полученное выражение (29) дает более сильное занижение температуры плавления с ростом концентрации сшивок, чем это следует из теории Флори (см., например, [4]), и хорошо согласуется с экспериментом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р.А.Гаспарян, С.Я.Френкель. Высокомолекулярное соединение, А, 39, 832 (1997).
2. Р.А.Гаспарян, М.А.Мартынов. Современное машиностроение, 2, 18 (2000).
3. Б.Вундерлих. Физика макромолекул, т.3. М., Мир, 1984.
4. Л.Манделькern. Кристаллизация полимеров. М.-Л., ИЛ, 1966.
5. Р.А.Гаспарян, В.Г.Баранов, С.Я.Френкель. Высокомолекулярное соединение, Б, 33, 916 (1991).
6. И.П.Базаров. Термодинамика. М., Наука, 1983.
7. М.А.Мартынов, К.А.Вылегжина. Рентгенография полимеров. Л., Химия, 1972.
8. А.А.Эфрос. Физика и геометрия беспорядка. М., Наука, 1982.
9. Р.А.Гаспарян, М.А.Мартынов. Термодинамика и кинетика кристаллизации полимеров, содержащих структурные нерегулярности. Сб. научн. трудов СПбИМаш., вып. 4, 22 (1996).

Ստացված է վերափոխված պոլիմերների հալման ջերմաստիճանի կախումն ինչպես իզոթերմային բյուրեղացման ջերմաստիճանից, այնպես էլ ոչ բյուրեղացող բաղադրամասի կոնցենտրացիայից և ծավալային մասից: Ուսումնասիրված է տաքացման արագության ազդեցությունը հալման ջերմաստիճանի վրա:

MELTING THERMOKINETICS OF MODIFIED POLYMERS

R.A.GASPARYAN, K.A.MOVSIYAN

The dependence of the melting point of modified polymers on either the isothermic crystallization temperature or the volume fraction of the noncrystallizing component is obtained. The influence of the heating rate on the melting point is studied. It is shown that the obtained expression for the melting point, although coinciding formally with the Hofman-Fix equation, differs from that essentially. The parameter β , in contrast with the corresponding parameter in the Hofman-Fix equation, depends on the final degree of crystallinity, as well as, which is very important, on the heating rate.