

УДК 678.7

ТЕРМОКИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

К.А. МОВСИСЯН

Горисский филиал Государственного инженерного университета Армении

Р.А. ГАСПАРЯН

Санкт-Петербургский институт машиностроения

(Поступила в редакцию 26 августа 2003 г.)

Изучен вопрос о влиянии концентрации сшивок на термодинамику и кинетику кристаллизации модифицированных полимеров. Показано, что полученное уравнение кинетики кристаллизации позволяет получить изотермы кристаллизации полимеров, содержащих структурные нерегулярности.

Роль макромолекулярных агрегатов в определении макроскопических свойств полимерных материалов настолько важна, что практически ни одна технологическая проблема не может быть полностью решена без привлечения современных физических концепций структурообразования. Проблема нахождения корреляций “технология-структура-свойства” в своем физическом аспекте заключается в выяснении влияния как внешних условий, так и структуры расплава изучаемого полимера на процесс кристаллизации. При изучении процесса кристаллизации важное значение имеет структура “модифицированных” (т.е. отличных по своему строению и составу от гомополимеров или базовых марок материалов) полимеров. Очевидно, что кристаллическое состояние “модифицированных” полимеров будет существенно зависеть не только от его состава, но и от способа модифицирования.

Из широкого класса модифицированных полимеров в данной работе будут рассмотрены лишь те, которые могут быть отнесены к подклассу полимерных систем, содержащих структурные нерегулярности. 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 изометрической кристаллизации и, следовательно, должны быть включены в выражение для термодинамического потенциала образования кристаллического состояния в этих полимерах. По-видимому, можно допустить, что зародышеобразование и последующая кристаллизация в гибкоцепных полимерах, содержащих структурные нерегулярности, будут протекать в ограниченных областях с линейным размером $R^* = R_c - r$ (R – размер клубка макромолекул в расплаве полимера). Данное допущение, в частности, согласуется с расширением рефлексов от различных кристаллических плоскостей с ростом концентрации дефектов кристаллитов, наблюдаемым при изучении кристаллического состояния модифицированных полимеров методом рассеяния рентгеновских лучей под большими углами [1,2].

Существующие теории кристаллизации гибкоцепных полимеров [1,3-5], как правило, базируются на аналогии с привычными подходами к структурным фазовым переходам в простых телах, с учетом при этом, разумеется, связи повторяющихся звеньев в цепочку. Но для развития полной, замкнутой теории одного этого учета недостаточно. Даже оставаясь в рамках классической гиббсовой термодинамики, усовершенствовать теорию можно и необходимо, явным образом вводя в нее корреляционные длины (масштабные факторы), фигурирующие в скейлинговых и фрактальных подходах к физике полимеров. Если одному из этих факторов придается должное внимание (размер элементарной ячейки), то другой (большой период) не то чтобы обходится (напротив, морфологическая его значимость общепризнана), но логически он в замкнутую термодинамическую теорию не включается.

Одной из назревших проблем физики полимеров является установление механизма возникновения в процессе кристаллизации крупномасштабного параметра порядка L^* , а также закономерностей, описывающих влияние структуры изучаемой полимерной системы и внешних факторов на величину L^* . Как уже отмечалось, несмотря на накопленный в литературе большой экспериментальный и теоретический материал в области структурообразования в гибкоцепных полимерах, эта проблема, касающаяся параметра когерентности L^* (большой период, наблюдаемый методом малоуглового рентгеновского рассеяния), продолжает оставаться в тени.

В процессе зарождения и дальнейшего роста кристаллита прилегающая к нему аморфная прослойка будет подвергаться конформационным изменениям. В свою очередь, конформационные изменения, протекающие в аморфной прослойке, будут влиять на дальнейший рост кристаллита. Таким образом, в области расплава, которая в процессе кристаллизации будет включать в себя кристаллит и валентно связанную с ним аморфную прослойку, именуемую в дальнейшем микрообластью, будет существовать обратная конформационная энтропийная связь. Именно она оказывается “виновницей” того, что полимерная система, из-за невозможности перехода к глобальному

минимуму с бесконечными размерами кристалла, вынуждена, перестроившись, перейти в микродвухфазное кристаллическое состояние, в которой кристаллические области чередуются с аморфными прослойками. Поэтому кристаллит и прилегающая к нему аморфная прослойка не могут быть, каждая в отдельности, рассмотрены как термодинамически замкнутые системы. С другой стороны, в приближении отсутствия обратной связи между микрорегионами можно рассматривать их с термодинамических позиций как замкнутые системы.

Так как размер микрообласти L вдоль оси цепи оказывается ограниченным, то при записи выражения для термодинамического потенциала Δg образования кристаллита толщиной l и площадью поперечного сечения S , согласно закономерностям термодинамики малых систем [6], необходимо учесть пограничный вклад, обусловленный изменением конформационной энтропии аморфной прослойки ΔS_a , валентно связанной с кристаллитом:

$$\Delta g = 2\sigma_T S + c\sigma_\sigma \sqrt{S} l - \Delta h(1 - T/T_m^0)Sl - T\Delta S_a, \quad (1)$$

где σ_T и σ_σ – удельные торцевая и боковая поверхностные энергии; Δh , T_m^0 – удельная энтальпия и температура плавления идеального макроскопического кристалла; c – константа, определяемая формой кристаллита.

При нахождении выражения для изменения конформационной энтропии ΔS_a аморфных участков цепей, ковалентно связанных с кристаллитом, будем исходить из концепции фазового дуализма [7,8], согласно которой каждый сегмент макромолекулы полимерного расплава рассматривается как термодинамически двойственная частица, проявляющая одновременно свойства газа (конформационная энтропия) и жидкости (плотность сегментов в расплаве). Обозначив вероятность образования валентного контакта кристаллита с прилегающей аморфной прослойкой, приводящего к изменению конформационной энтропии, через ε , получим для числа граничных с кристаллитом аморфных сегментов, дающих вклад в ΔS_a , соотношение $\varepsilon S/a$ (где a – эффективная площадь поперечного сечения сегмента макромолекулы). Допустим, что n из N сегментов микрообласти в процессе образования кристаллита перейдут в кристаллическое состояние. Возникшее при этом процессе изменение конформационной энтропии, в расчете на один из оставшихся $N-n$ сегментов аморфной части микрообласти, будет равно $\Delta S_a = -1,5kn/(N-n)$, где k – постоянная Больцмана. Тогда полное изменение конформационной энтропии аморфной прослойки, в предположении $\rho_k \approx \rho_a$ (ρ_k, ρ_a – плотности кристаллической и аморфной фаз микрообласти), будет равно [9]

$$\Delta S_a = -1,5k(\varepsilon S/a)[l/(L-l)]. \quad (2)$$

Влияние структурных нерегулярностей. При получении выражения (2) мы не учли, что в расплаве полимера имеются некристаллизующиеся области, статистически разбросанные по всему объему. Очевидно, что, когда кри-

тический размер зародыша $l_0^* = 4\sigma_T T_m^0 / \Delta h \Delta T$ окажется порядка $0,5R^*$, то некристаллизующиеся области, скапливаясь в аморфной прослойке, приведут к затруднению возникновения и дальнейшего роста кристаллита вдоль оси с микрообласти (здесь R^* – линейный размер области, где протекают зародышеобразование и последующая кристаллизация). Анализ работы [9] позволяет записать выражение для изменения конформационной энтропии ΔS_a аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом, в виде

$$T\Delta S_a = -\sigma(T, R^*) \frac{Sl}{L-1}; \quad \sigma(T, R^*) = \frac{3k\epsilon T}{2a(1-2l_0^*/R^*)} \quad (3)$$

Аддитивность термодинамических функций и возникающая в процессе кристаллизации пространственная когерентная связанность кристаллов позволяют записать выражение для термодинамического потенциала образования микродвухфазного кристаллического состояния в расплаве гибкоцепного полимера [9]. Если учесть, что доля объема, участвующая в кристаллизации, для модифицированных полимеров с концентрацией N_c нерегулярностей будет составлять $1-x_c^3$ ($x_c = r/R_c = rN_c^{1/3}$), то выражение для удельного термодинамического потенциала ΔG образования микродвухфазного кристаллического состояния в гибкоцепных полимерах, содержащих структурные нерегулярности, примет вид

$$\Delta G = \frac{(1-x_c^3)}{LS} \Delta g \quad (4)$$

Для нахождения параметров (l_k – конечная толщина кристаллита; L^* – большой период; α_c – конечная степень кристалличности), описывающих конечное микродвухфазное кристаллическое состояние гибкоцепного полимера, будем исходить из условий экстремума термодинамического потенциала образования кристаллита в микрообласти:

$$(\partial \Delta g / \partial l)_{x,l} = 0; \quad (\partial \Delta g / \partial S)_{L,l} = 0 \quad (5)$$

Подставляя выражение (1) с учетом соотношения (3) в условия экстремума (5), нетрудно получить уравнение, описывающее линию $l(S^{1/2})$ кристаллического перехода в микрообласти:

$$2\sigma_T - \frac{c\sigma_\alpha l}{S^{1/2}} - \frac{3k\epsilon T}{2a(1-2l_0^*/R^*)} \frac{l^2}{(L-l)^2} = 0 \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что масштабные параметры конечного равновесного кристаллического состояния гибкоцепного полимера, содержащего структурные нерегулярности, связаны соотношением

$$2\sigma_T - \frac{c\sigma_\alpha l_k}{S^{1/2}} - \frac{3k\epsilon T}{2a(1-2l_0^*/R^*)} \frac{l_k^2}{(L^*-l_k)^2} = 0 \quad (7)$$

Равновесный размер микрообласти L^* определяется из условия минимума удельного термодинамического потенциала

$$(\partial \Delta G / \partial L)_{s,l} = 0, \quad (8)$$

достигаемого при завершении кристаллического перехода, и равен большому периоду L^* , наблюдаемому методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Подставляя выражение для удельного термодинамического потенциала (4) с учетом формул (1) и (3) в условие минимума (8), получим

$$4\sigma_T - \frac{\Delta h \Delta T}{T_m^0} l_k + \frac{3k\epsilon T(2L^* - l_k)l_k}{2a(1 - 2l_0^*/R^*)(L^* - l_k)^2} = 0. \quad (9)$$

Это выражение совместно с уравнением (7) при известном значении конечной площади поперечного сечения S_k кристаллита позволяет определить конечную толщину l_k кристаллита и большой период L^* в зависимости от температуры изотермической кристаллизации и концентрации нерегулярностей. Хотя в рассматриваемой модели кристаллизации нет явных причин, ограничивающих рост кристаллита поперек оси цепи, однако для полимеров, содержащих структурные нерегулярности, следует считать, что $S_k^{1/2} \sim R_c$ (здесь мы используем аналогию, наблюдаемую при кристаллизации низкомолекулярных соединений, содержащих дефекты, такие, как границы зерен). В дальнейшем будем предполагать, что степень переохлаждения $\Delta T = T_m^0 - T_k$ и концентрация нерегулярностей N_c таковы, чтобы при температуре T_k изотермической кристаллизации возникала ламелярная структура. Тогда выполнимо условие $c\sigma_\sigma l_k / \sigma_T S_k^{1/2} \sim (S_0^*)^{1/2} / R_c \ll 1$ (где S_0^* – критическая площадь поперечного сечения кристаллического зародыша), и уравнение (7) упрощается:

$$2\sigma_T - \frac{3k\epsilon T}{2a(1 - 2l_0^*/R^*)} \frac{l_k^2}{(L^* - l_k)^2} = 0. \quad (10)$$

Уравнения (9) и (10) позволяют определить масштабные параметры (L^* – большой период и l_k – конечную толщину кристаллита) в зависимости от температуры изотермической кристаллизации и как от концентрации, так и от объемной доли некристаллизующейся компоненты. Вводя параметр $\alpha_0 = l_k / L^*$, получим

$$L^* = l_0^* / \alpha_0^2; \quad l_k = l_0^* / \alpha_0; \quad l_0^* = 4\sigma_T T_m^0 / \Delta h \Delta T, \quad (11)$$

где α_0 определяется следующим уравнением:

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

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

Кинетика кристаллизации. В предыдущем разделе полученные функциональные зависимости термодинамических потенциалов Δg и ΔG от величины L позволили нам, в отличие от предшествующих теорий, получить аналитические соотношения для l_k, L^*, α_c , описывающих конечное кристаллическое состояние изучаемого полимера при заданной температуре изотермической кристаллизации. Полученные соотношения являются предельно возможными. Однако, если считать, что траектория кристаллического перехода протекает вдоль $l(S)$ фазового равновесия, то стремление толщины кристаллита к своему конечному значению l_k будет определяться диффузионным ростом поперечного сечения S кристаллита. Для модифицированных полимеров мы будем использовать приближение

$$\sqrt{S} = R_c \{1 - \exp[-(t - \tau) / \tau_s]\}. \quad (13)$$

Параметр τ_s связан со скоростью роста кристаллита в поперечном направлении q_s соотношением $\tau_s = \sqrt{S_k} / q_s$. Величина τ_s зависит от вязкости расплава и ее функциональная зависимость может быть определена из соответствующего уравнения типа Фоккера-Планка, описывающего диффузионный рост поперечного сечения кристаллита в изучаемом полимере при заданной температуре изотермической кристаллизации.

При нахождении объемного роста кристаллита будем считать, что фазовая траектория кристаллического перехода в модифицированных полимерах протекает вдоль линии фазового равновесия в плоскости (S, l) . Соотношения (6) и (7) после несложных преобразований позволяют получить

$$l = l_k \frac{\sqrt{S} [4\sigma_T + (c\sigma_\sigma f l_k / R_c)]}{c\sigma_\sigma f l_k + 4\sigma_T S}, \quad (14)$$

где

$$f(\alpha, \alpha_0) = \frac{\alpha_0(1-\alpha)^2}{\alpha_0(1-\alpha) + \alpha(1-\alpha_0)}; \quad \alpha = l / L^*.$$

Выражение для объемного роста $V(t, \tau)$ модифицированных полимеров, согласно формулам (13) и (14), примет вид

$$V(t, \tau) = R_c(1+\gamma) \frac{\{1 - \exp[-(t - \tau) / \tau_s]\}}{\gamma + 1 - \exp[-(t - \tau) / \tau_s]}, \quad (15)$$

где

$$\gamma = \frac{c\sigma_\sigma l_k}{4\sigma_T R_c} f(\alpha, \alpha_0). \quad (16)$$

При описании кинетики перехода объемной доли x в кристаллическую фазу к моменту времени t будем использовать уравнение [1,3]

$$\ln[1/(1-x/\alpha_c)] = (\rho_k / \alpha_c \rho_a) \int_0^t v(t, \tau) N(\tau) d\tau, \quad (17)$$

где $N(\tau)$ – частота нуклеации на единицу еще не перешедшего в кристаллическую фазу объема.

Полагая, что наблюдается гомогенная нуклеация и подставляя выражение (15) в уравнение (17), после интегрирования по τ получим уравнение кинетики кристаллизации модифицированных полимеров:

$$\ln[1/(1-x/\alpha_c)] = ANR_c^3 [\ln(1-\Theta) + (1-\gamma^2)\Theta + (1+\gamma)(\Theta^2/2) + \gamma^3 \ln(1+\Theta/\gamma)], \quad (18)$$

где

$$\Theta = 1 - \exp(-t/\tau_s). \quad (19)$$

На завершающей стадии кристаллизации при выполнении условия $\Theta \leq 1$ кинетика кристаллизации, согласно уравнениям (18) и (19), упрощается:

$$1-x/\alpha_c = \exp(-t/\tau_c); \quad \tau_c = \alpha_c \rho_a / \rho_k NR_c l_k. \quad (20)$$

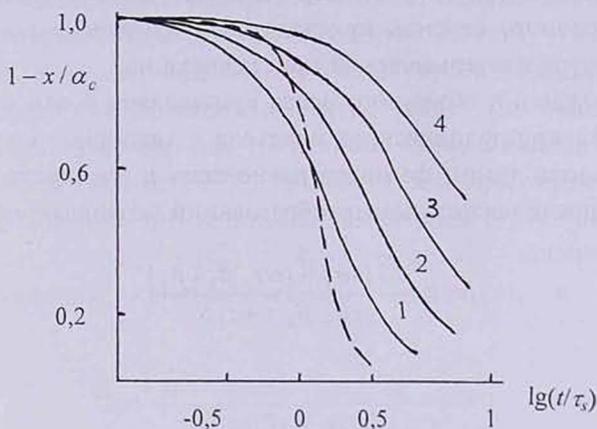


Рис.1. Зависимость $1-x/\alpha_c$ от $\lg(t/\tau_s)$ для полимеров, содержащих структурные нерегулярности.

На рис.1 приведены изотермы кристаллизации сшитых полимеров в зависимости от $\lg(t/\tau_s)$, построенные согласно уравнению (18). Штриховая кривая проведена согласно уравнению Аврами $\ln[1/(1-x/\alpha_c)] = (1/\alpha_c)kt^{n+1}$ с $n=2$, которое вытекает из уравнения (18) в предположении $\gamma \ll \Theta \ll 1$. При этом множитель ANR_c^3 выбран таким образом, чтобы $\tau_s = \tau_0$. Кривая 1 построена согласно соотношению (18) с тем же множителем ANR_c^3 . Кривые 2–4 соответствуют соотношению (18) с ANR_c^3 , уменьшенным по сравнению с кривой 1 в 2,4,8 раз. При повышении концентрации сшивок множитель ANR_c^3 уменьшается, и, как видно из рис.1, переход замедляется, изотермы веерообразно распределяются относительно оси времени. Веерообразное из-

менение формы изотерм при повышении концентрации шивок или температуры изотермической кристаллизации характерно для полимеров, содержащих структурные нерегулярности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Манделькern. Кристаллизация полимеров. М.—Л., ИИЛ, 1966.
2. М.А.Мартынов, К.А.Вылегжина. Рентгенография полимеров. Л., Химия, 1972.
3. Ф.Х.Джейл. Полимерные монокристаллы. Л., Химия, 1968.
4. Crystallization of polymers (ed. D.M.Dordrecht). London, Kluwer Acad. Press, 1993.
5. Б.Вундерлих. Физика макромолекул. М., Мир, 1979.
6. T.L.Hill. Thermodynamics of Small Systems. New York, Amsterdam. W.J.Benjamin, inc. Publ., 1963.
7. S.Frenkel, V.G.Varanov. Brit. Polym. J., 27, 223 (1977).
8. К.А.Мовсисян, Р.А.Гаспарян, А.М.Овсепян. Изв. НАН Армении, Физика, 34, 55 (1999).
9. Р.А.Гаспарян, С.Я.Френкель. Высокомол. соед., 39, 832 (1997).

ՎԵՐԱՓՈՒՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Կ.Վ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ, Ռ.Ա. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մոդիֆիկացված պոլիմերների բերմողինամիկայի և բյուրեղացման կինետիկայի վրա կարերի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը: Ցույց է տրված, որ բյուրեղացման կինետիկայի համար ստացված հավասարումը լավ է բացատրում կառուցվածքային անկանոնություններ պարունակող պոլիմերների իզոթերմները:

CRYSTALLIZATION THERMOKINETICS OF MODIFIED POLYMERS

K.A. MOVSISYAN, R.A. GASPARYAN

The influence of the sewing concentration on the thermodynamics and crystallization kinetics of modified polymers is studied. It is shown that the obtained equation of crystallization kinetics allows one to obtain isotherms of crystallization of polymers containing structural irregularities.