

УДК 541.64:536.7

## ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ИНТЕРВАЛ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

*К. А. Гаспарян, В. А. Бороховский, Л. Е. Севастьянов,  
Р. Г. Мирзоев, В. Г. Баранов*

Исследована свободная энергия плавления полимерного кристалла с учетом влияния конформационной энтропии незакристаллизовавшихся участков цепей, что позволило получить соотношение для определения интервала плавления полимеров. На примере ПЭ проведена экспериментальная проверка полученного соотношения.

Исследование морфологии полимерных материалов, закристаллизованных в блоке, показало, что основными структурными элементами являются ламеллярные или пластинчатые кристаллиты со сложенными цепями [1, 2]. Толщина кристаллитов зависит от температуры кристаллизации и молекулярных характеристик данного материала. Так как обычные цепи могут образовывать петли или частично складываться, то возможно существование некристаллических или аморфных областей, связанных с кристаллитом. Некоторые цепи могут проходить через кристаллит только один раз и после прохождения аморфной области войти в другие кристаллиты. Другая же часть цепей после выхода из кристаллита может снова вернуться в него. Следовательно, нет несоответствия между наличием ламеллярных кристаллитов, толщина которых значительно меньше длины вытянутой молекулы, и существованием аморфных областей [2].

В настоящей работе проводится расчет свободной энергии плавления ламеллярного кристаллита с учетом изменения его поверхностной энергии и конформационной энтропии участков цепей, образующих некристаллическую область, связанную с кристаллитом, что позволило получить соотношение для определения интервала плавления полимеров. На примере ПЭ различной степени разветвленности проведена экспериментальная проверка полученного соотношения.

Изменение свободной энергии кристалла (рис. 1) высотой  $l$  и площадью больших граней (перпендикулярно оси «с»)  $va$  ( $v$  — число отрезков молекулярных цепей в поперечном сечении,  $a$  — эффективная площадь поперечного сечения каждого отрезка цепи) по сравнению с расплавом равно

$$\Delta F = 2va\sigma_0 + Cl\sqrt{va}\sigma_t - val\Delta f + \sum_{i=1}^m \Delta S_i, \quad (1)$$

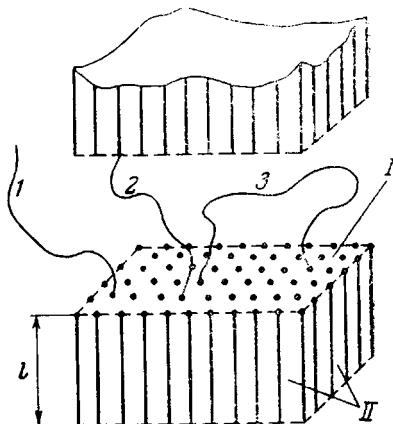


Рис. 1. Схематическое изображение пластинчатого кристалла:

1 — участок цепи с одним закрепленным концом, 2 — проходной участок цепи, 3 — петлеобразный участок цепи (I, II грани с поверхностью свободной энергией  $\sigma_0$  и  $\sigma_t$  соответственно)

тогда  $C$  — численная константа, зависящая от формы пластины,  $\sigma_0$ ;  $\sigma_t$  — свободные энергии боковой и торцевой граней соответственно,  $\Delta f$  — изменение объемной свободной энергии,  $\Delta S_i$  — изменение конформационной энтропии  $i$ -го участка цепи, при образовании незакристаллизованного, связанного с кристаллитом участка,  $m$  — число таких участков.

Используя для определения конформационной энтропии участка цепи длиной  $L_i$  обычную формулу [3]  $S = \text{const} - \frac{3}{2}k(\delta_i/L_i)b$  ( $k$  — постоянная Больцмана,  $b$  — размер статистического сегмента,  $\delta_i$  — расстояние между закреплениями  $i$ -го участка цепи в кристаллатах), можно получить

$$\Delta F = 2\sqrt{va}\sigma_t + Cl\sqrt{va}\sigma_0 - val\Delta f + \frac{3}{2}kT \sum_{i=1}^m \left[ \frac{\delta_i^2}{(L_i-l)b} - 1 \right] \quad (2)$$

Естественно предположить [4], что частичное плавление будет происходить за счет увеличения некристаллических прослоек, связанных с кристаллитом. Сделаем одно допущение, которое в общем является очевидным, а именно: будем считать, что в процессе плавления кристалл остается пластинчатым. В этом случае условие равновесия запишется в виде

$$\frac{d\Delta F}{dl} = \frac{\partial \Delta F}{\partial l} + \frac{\partial \Delta F}{\partial \delta_i} \frac{\partial \delta_i}{\partial l} \quad (3)$$

Из (2) и (3) с учетом, что  $\Delta f = \Delta H_0 \left( 1 - \frac{T}{T_{пл}^0} \right)$ , где  $\Delta H_0$ ,  $T_{пл}^0$  — соответственно энтальпия и температура плавления идеального кристалла, легко получить выражение для равновесной температуры плавления  $T_{пл}$  ламеллярного кристалла

$$\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T_{пл}^0} = A \sum_{i=1}^m \left( 2\xi \frac{\partial \delta_i}{\partial l} + \xi \right), \quad (4)$$

где

$$T_{пл}^* = T_{пл}^0 \left( 1 - \frac{C\sigma_0}{\sqrt{va} \Delta H_0} \right),$$

$$A = \frac{3}{2} \frac{K}{\sqrt{va} (\sqrt{va} \Delta H_0 - C\sigma_0) b}$$

$$\xi_i = \frac{\delta_i}{(L_i-l)},$$

$T_{пл}^*$  — температура плавления кристаллитов без учета влияния аморфной прослойки,  $\xi$  — некоторая характеристика аморфной прослойки. Как было отмечено выше, аморфная прослойка в основном состоит из участков цепей, концы которых зафиксированы или в смежных кристаллатах (проходные цепи), или в одном и том же кристаллите (петлеобразные участки) (рис. 1).

Рассмотрим влияние проходных цепей на эффект частичного плавления, который определяется наличием конформационной энтропии. Если частичное плавление происходит при температурах ниже температуры плавления, то правая часть выражения (4) должна быть положительной, т. е.

$$2 \frac{\partial \delta_i}{\partial l} + \xi_i \geq 0, \quad (5)$$

где  $\partial \delta_i / \partial l$  — характеристика угла между осью цепи, винеющей в кристалл, и вектором, соединяющим оба конца цепи ( $\partial \delta_i / \partial l = \cos \gamma$ ).

На основании (5) имеем

$$\cos \gamma > -\frac{1}{2} \frac{\delta_i}{L_i - l}$$

Для крайнего случая, когда цепи выпрямлены,  $\gamma < 120^\circ$ , поэтому в основном проходные цепи не оказывают влияния на частичное плавление, и их вкладом в значение конформационной энтропии можно пренебречь.

Для оценки влияния петлеобразных участков цепей и получения более простых соотношений введем понятие эффективной длины петли  $L$

$$L_1 = L_2 = \dots = L_m = L$$

Дополнительно сделаем допущение  $\delta_1^2 = \dots = \delta_i^2 = \delta_m^2 = Lb$ , которое означает, что при образовании кристалла фиксация аморфных сегментов в центре будущего кристалла происходит без их перемещения, если скорость кристаллизации достаточно велика для того, чтобы могла произойти перестройка аморфных сегментов. Если допустить, что число петлеобразных участков цепей пропорционально числу отрезков молекулярных цепей в поперечном сечении кристалла  $m = ev$ , а степень кристалличности определять как  $\alpha = l/L$ , то можно получить формулу для равновесной температуры плавления

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} = \frac{1}{T_{\text{пл}}^*} + \frac{\varepsilon v A}{(1-\alpha)^2} \quad (6)$$

Из (6) можно определить температуру, при которой исчезают последние следы кристалличности, обычно называемую температурой плавления

$$T_{\text{пл}}^k = \frac{1 - \frac{C_{\sigma_0}}{\Delta H_0 \sqrt{va}}}{\frac{1}{T_{\text{пл}}^*} + \frac{3K\varepsilon}{2\Delta H_0 \alpha L}} \quad (7)$$

При  $\varepsilon = 0$  получаем  $T_{\text{пл}}^k = T_{\text{пл}}^*$ .

Используя (7), из формулы (6), получаем температурную зависимость степени кристалличности

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} = \frac{1}{T_{\text{пл}}^*} + \left( \frac{1}{T_{\text{пл}}^k} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^*} \right) \frac{1}{(1-\alpha)^2} \quad (8)$$

Экспериментальную проверку этого соотношения проводили на промышленном ПЭ, отличающемся разветвленностью макромолекул: ПЭ высокого давления (ПЭВД-2020Т), низкого давления (ПЭНД-4020-ЭК) и среднего давления (ПЭСД-6040), число СН<sub>3</sub>-групп на 1000 атомов углерода у которых равно 21,6, 5,0 и 1,5 соответственно.

Обычно при экспериментальном исследовании интервала плавления полимерных материалов измеряют изменение кристалличности образца при его медленном нагревании. В этом случае предполагается, что изменение степени кристалличности при нагревании происходит обратимо, однако такой подход обоснован только тогда, когда за время нагревания не происходит никаких кристаллизационных явлений («новой кристаллизации» [5]), влияющих на процесс плавления. Так как для всех исследованных нами образцов помимо частичного плавления имела место новая кристаллизация (на рис. 2 приведена типичная кривая изменения степени кристалличности во времени при постоянной температуре), то для исследования процесса плавления в настоящей работе применялась следующая методика. Исследуемый образец, толщиной 100 мкм, между двумя покровными стеклами плавился при температуре 180° в течение 10 мин. После охлаждения на воздухе при комнатной температуре образец перемещали в жидкостной термостат, в котором проводили измерение изменения сте-

пени кристалличности во времени методом регистрации интенсивности деполяризованного света [6]. Минимум на получаемой кривой (рис. 2) в этом случае будет соответствовать равновесной степени кристалличности при данной температуре. В результате проведения серии подобных опытов при различных температурах определяли равновесную кривую плавления. Исходное значение степени кристалличности образцов определяли методом градиентной колонки.

Рис. 2. Изменение степени кристалличности во времени для ПЭВП ( $M=103000$ ) при температуре 127°: I — плавление, II — новая кристаллизация

Рис. 3. Зависимость степени кристалличности ПЭВД (1), ПЭНД (2) и ПЭСД (3) от температуры

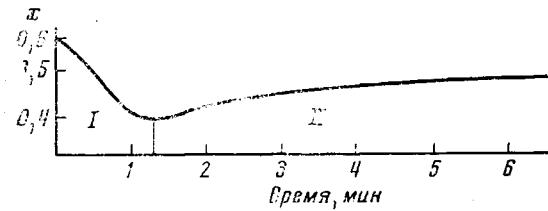


Рис. 2

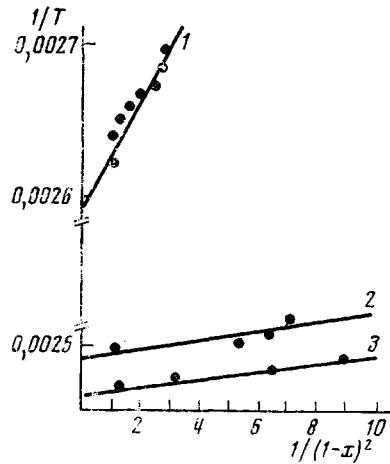


Рис. 3

На рис. 3 приведено построение температурной зависимости степени кристалличности в координатах  $1/T_{\text{пл}} - 1/(1-\alpha)^2$ . В соответствии с соотношением (8) экспериментальные точки ложатся на прямую, по которой можно легко определить константы соотношения (8)

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} = \frac{1}{T_{\text{пл}}} \quad \text{при} \quad \frac{1}{(1-\alpha)^2} = 0 \quad (\text{экстраполяция})$$

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}^k} = \frac{1}{T_{\text{пл}}} \quad \text{при} \quad \frac{1}{(1-\alpha)^2} = 1.$$

Таким образом, удается получить аналитическое выражение, связывающее равновесную температуру плавления кристалла с полностью развернутыми цепями и температуру плавления реального складчатого кристалла, позволяющее по экспериментальным данным найти их численные значения.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
21 IV 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
- Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
- М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, гл. 6, Изд-во АН СССР, 1959.
- Фишер, Сб. Физическая химия за рубежом, «Мир», 1970, стр. 9.
- Цахман, Химия и технол. полимеров, 1966, 3.
- J. H. Magill, Polymer, 3, 35, 1962.