

УДК 541.64:532.77

**НЕОДНОРОДНАЯ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ  
ПОЛИМЕРОВ**

*Бегишев В. П., Кипин И. А., Андрианова З. С.,  
Малкин А. Я.*

Рассмотрена общая постановка задачи о неизотермической кристаллизации полимеров в неоднородном температурном поле. На примере кристаллизации блочного поликарбамида показана возможность описания этого процесса с помощью ранее предложенного макрокинетического уравнения автокатализитического типа. Установлена возможность определения кинетических констант путем решения обратной задачи неоднородной неизотермической кристаллизации.

Изучение изотермической кристаллизации полимеров представляет прежде всего теоретический интерес в связи с обсуждением физики фазовых переходов, а рассмотрение процесса, протекающего в неизотермических условиях, важно как основа для приложения данных по кинетике кристаллизации к анализу реальных (технологических, производственных) явлений, связанных с фазовым переходом при охлаждении расплавов полимеров. В связи с этим особенно важным представляется отказ от использования уравнения типа Аврами и замена его при описании кинетики изотермической кристаллизации макрокинетическим уравнением автокатализитического типа [1]

$$\dot{\eta} = k_0(1-\eta)(1+A\eta), \quad (1)$$

где  $\eta$  — степень завершенности теплового эффекта;  $k_0$ ,  $A$  — кинетические константы.

Как было показано в работе [2], это позволило удачно описать не только изотермические, но и неизотермические, в том числе сканирующие, процессы кристаллизации полимеров.

Цель настоящей работы — дальнейшее развитие этого подхода и распространение его на случай неоднородных температурных полей, которым отвечает и неоднородность распределения степени превращения по объему вещества. Излагаемое ниже теоретическое описание процесса неоднородной неизотермической кристаллизации имеет общее значение для любых полимеров и получаемых из них изделий, а в качестве конкретного полимера будет рассмотрена неоднородная (одномерная) неизотермическая кристаллизация поликарбамида (ПКА), полученного в виде блока методом анионной активированной полимеризации. Этот пример специфически важен, поскольку названный метод получения ПКА особенно широко применяют для формования крупногабаритных изделий, где особенно остро стоят вопросы неоднородности превращения по объему изделия, приводящие к возникновению внутренних напряжений. Впрочем, аналогичные проблемы возникают всегда при формировании крупногабаритных изделий (блоков) из мономеров или олигомеров в процессах химического формования или литья под давлением. Этим определяется общее значение излагаемой макрокинетической модели неоднородной неизотермической кристаллизации.

Прежде чем перейти к рассмотрению общей постановки задачи о неоднородной неизотермической кристаллизации, заметим, что хотя в принципе константы, входящие в макрокинетическое уравнение (1), могут быть найдены прямым экспериментом, особенно интересно установить их

путем решения обратной задачи, подобно тому, как находили константы макрокинетического уравнения полимеризации  $\varepsilon$ -капролактама в работе [3]. Это тем более существенно, что прямой изотермический эксперимент при сравнительно глубоких степенях переохлаждения расплава затруднителен. Математическая постановка соответствующей задачи не отличается от проблемы, сформулированной в работе [3], несмотря на различие физического механизма источника тепловыделений (в работе [3] это полимеризация, здесь — кристаллизация готового полимера). Поэтому, отсылая интересующихся к работе [3], здесь далее не будем говорить об общей постановке и способах решения обратной макрокинетической задачи.

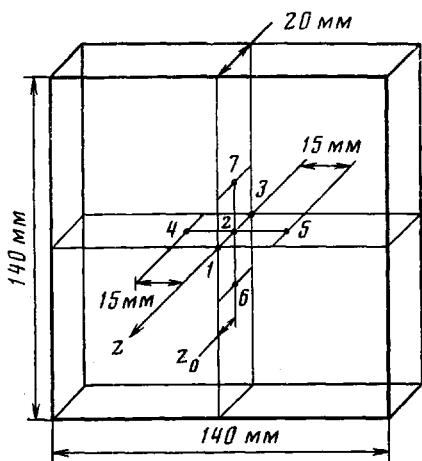


Рис. 1. Схема размещения термопар в реакторе полимеризации: 1—3 — термопары, используемые для измерения  $T(z)$  по высоте пластины; 4—7 — термопары, используемые для контроля одномерности температурного поля

с помощью вторичного прибора КСП-4 в разных точках по высоте пластины (рис. 1). Начальную температуру реактора устанавливали  $\sim 205^\circ$ . Исходный реакционный расплав имел температуру  $\sim 160^\circ$ . Разность между температурой исходной смеси и температурой формы отвечает адиабатическому повышению температуры массы при ее полимеризации [3]. Получаемый при этой температуре переохлажденный расплав (равновесная температура плавления  $T_{\text{пл}}^\circ = 228^\circ$ ) не кристаллизуется в течение времени, достаточном для выравнивания температуры во всех точках пластины. После создания однородного температурного поля во всем объеме пластины реактор быстро перемещали в среду с заданной температурой  $T_0$ , где и происходила кристаллизация. Использовали четыре значения температуры  $T_0$ : 120, 140, 160 и  $180^\circ$ . В дополнение к этому использовали данные по изотермической кристаллизации расплава ПКА при нескольких температурах. Постановка изотермического эксперимента подробно описана в работе [4]. При этом использовали те же соотношения реагентов, что и в опытах с неизотермической кристаллизацией пластины. Полученные изотермы кристаллизации показаны на рис. 2.

Для распределенной одномерной системы макрокинетическое описание кристаллизации основывается на совместном решении двух уравнений: теплопроводности (для пластины)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\Delta H}{c} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \quad (2)$$

и кинетики кристаллизации, которое в отличие от уравнения (1) запишем в развернутом виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \exp \left[ -\frac{E}{RT} - \frac{\Psi T_{\text{пл}}^\circ}{T(T_{\text{пл}}^\circ - T)} \right] (1 + C_\alpha (\alpha_p - \alpha)), \quad (3)$$

где  $\alpha$  — степень кристалличности;  $T(z, t)$  — температура, изменяющаяся по толщине пластины и во времени;  $\alpha_p(T)$  — равновесная степень кристалличности;  $T_{\text{пл}}^\circ$  — равновесная температура плавления;  $a$  — коэффициент температуропроводности;  $c$  — теплоемкость (в общем случае  $a$  и  $c$

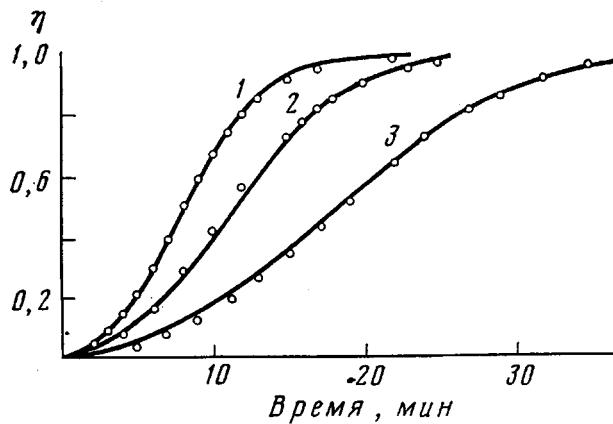


Рис. 2. Изотермы кристаллизации расплава ПКА при 180° (1), 184° (2) и 188° (3). Точки – эксперимент; кривые – расчет по уравнению (6)

зависят от  $T$  и  $\alpha$ );  $\Delta H$  – энталпия;  $R$  – газовая постоянная;  $E$ ,  $\Psi$ ,  $K$ ,  $C_0$  – константы.

Начальные и граничные условия для уравнений (2) и (3) можно записать в следующем виде:

$$\text{при } t=0 \quad T(z)=T_n, \quad \alpha=0$$

$$\text{при } z=0 \quad \partial T / \partial z=0$$

$$\text{при } z=z_0 \quad \partial T / \partial z=-\frac{Bi}{z_0}(T-T_0),$$

где  $Bi$  – критерий Био;  $z_0$  – расстояние от центральной плоскости пластины до ее поверхности;  $T_0$  – температура окружающей среды;  $T_n$  – начальная температура (в нашем случае 205°).

Рассмотрим вначале результаты решения обратной макрокинетической задачи. Ее решение, т. е. определение констант  $E$ ,  $\Psi$ ,  $K$ ,  $C_0$ ,  $\Delta H/c$ ,  $a$ ,  $Bi/z_0$ , искали по методу, описанному в работе [3], исходя из экспериментально определенных функций  $T(t)$  для двух разных значений  $z=0$  и  $z=z_0$ . В качестве параметров, по которым проводили минимизацию функционала, использовали комбинации

$$\hat{K}=K \exp \left[ -\frac{U}{RT_*} - \frac{\Psi_0}{R(T_{пл} - T_*)} \right]$$

$$\hat{\Psi}_0 = \frac{\Psi_0}{R(T_{пл} - T_*)^2}, \quad \hat{U} = \frac{U}{RT_*^2},$$

где  $U=E+\Psi_0$ ;  $\Psi_0=\Psi/R$ , что улучшает зависимость функционала от исключенных параметров. Величину  $T_*$ , представляющую собой характерное для данного процесса значение температуры, принимали равной температуре стеклования:  $T_*=T_n=333$  К [5]. С учетом введенных обозначений и при постоянстве теплофизических характеристик полимера уравнения (2) и (3) примут вид

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = a \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \frac{\Delta H}{c} \frac{d\alpha}{dt} \quad (4)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \hat{K} \exp \left( \frac{\hat{U}\theta}{1+\beta_1\theta} - \frac{\hat{\Psi}\theta}{1-\beta_2\theta} \right) (1+C_0\alpha) [\alpha_p(\theta) - \alpha], \quad (5)$$

где  $\theta=T-T_*$ ;  $\beta_1=1/T_*$ ;  $\beta_2=1/(T_{пл}-T_*)$ . При этом начальные и граничные условия преобразуются следующим образом:

$$\text{при } t=0 \quad \theta(z)=T_n-T_*, \quad \alpha=0$$

$$\text{при } z=0 \quad \partial \theta / \partial z=0$$

$$\text{при } z=z_0 \quad \partial \theta / \partial z=-Bi/z_0(\theta-\theta_0)$$

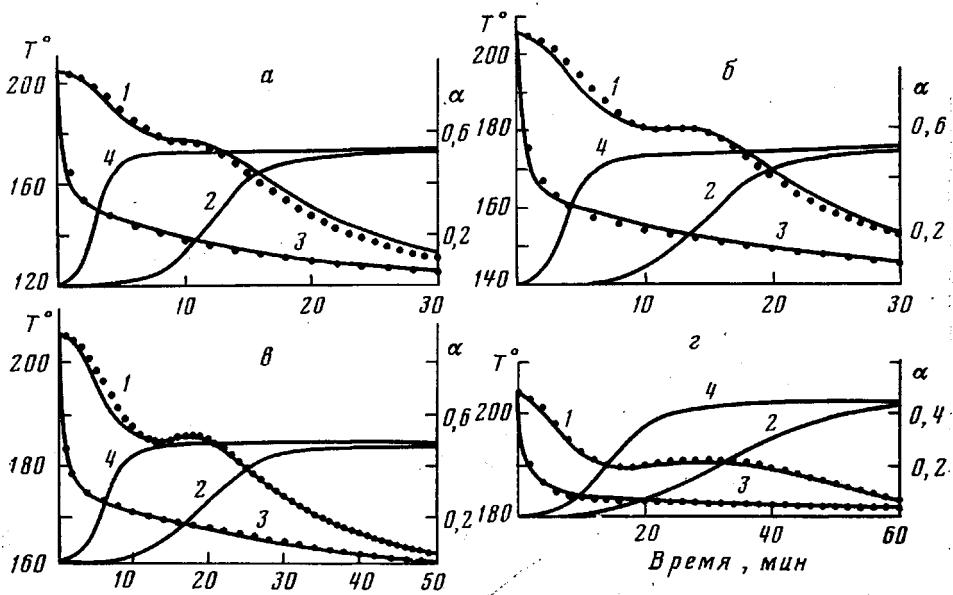


Рис. 3. Изменение температур  $T_1$  (1) и  $T_2$  (3), а также степени кристалличности  $\alpha_1$  (2) и  $\alpha_2$  (4) в центре (1, 2) и на стенке пластины (3, 4) в процессе ее охлаждения при температуре окружающей среды 120 (а), 140 (б), 160 (в) и 180° (г)

Зависимость  $\alpha_p(T)$  использована по данным, приведенным в работе [2]. В результате выполненных расчетов для  $T_e=160$  и  $120^\circ$  были определены следующие значения кинетических констант процесса кристаллизации:  $\Psi=225,8$  К;  $K=3,85 \cdot 10^4$  мин $^{-1}$ ,  $c=2,7$  кДж/(кг·град);  $Bi/z_0=3$ ;  $C_0=40$ ;  $a=0,1 \cdot 10^{-6}$  м $^2$ /с;  $E=35,1$  кДж/моль;  $\Delta H=18,85$  кДж/моль;  $U=-36,9$  кДж/моль.

Полученные кинетические константы были использованы также для описания экспериментальных изотерм кристаллизации, которые рассчитывали по макрокинетическому уравнению, представляющему собой интеграл уравнения (1)

$$\eta(t)=1-\frac{C_0'+1}{C_0'+\exp(C_1 t)} \quad (6)$$

Сравнение эксперимента с расчетными изотермическими кривыми проведено на рис. 2. Данные этого рисунка показывают, что нам удалось достичь достаточно удовлетворительного описания изотермического эксперимента с использованием данных, полученных обработкой кривых чеизотермической кристаллизации, т. е. этот метод действительно позволяет найти значения кинетических констант. Совпадение расчетных и экспериментальных кривых на рис. 2 означает, в сущности, что источник информации относительно значений кинетических констант, входящих в расчетные уравнения, может быть любым. В частности, эти константы могут быть получены из изотермических кинетических кривых и затем использованы для анализа процесса неоднородной неизотермической кристаллизации. Поэтому есть основание использовать в дальнейших расчетах приведенные выше значения констант для других геометрических форм и начальных условий.

Рассмотрим теперь задачу об определении неоднородного неизотермического температурного поля внутри пластины и параллельно об изменении степени превращения во времени при  $z=0$  (обозначено  $\alpha_1$ ) и при  $z=z_0$  (обозначено  $\alpha_2$ ). Соответствующие экспериментальные и расчетные данные приведены на рис. 3. На этих рисунках точками представлены данные, полученные прямыми измерениями зависимостей  $T(t)$  при  $z=0$

и  $z=z_0$ , а кривыми — расчетные зависимости  $T_1(t, z=0)$  и  $T_2(t; z=z_0)$ . Там же показаны зависимости степени превращения  $\alpha_1(t; z=0)$  и  $\alpha_2(t; z=z_0)$ , рассчитываемые при совместном решении уравнений (2) и (3). Из рассмотрения этих рисунков следует, что существует резкая неоднородность степени превращения  $\alpha$  и температуры  $T$  по высоте пластины, при этом различие по температуре может достигать нескольких десятков градусов. Это различие в конечном счете приводит к деформативной неоднородности, которая и является источником внутренних напряжений, «замораживаемых» в изделиях. Величина этого скачка зависит как от внешней температуры, так и от размеров изделия. Существует перегиб — плато, или площадка на зависимости  $T(t)$ , обусловленная компенсацией теплоотдачи теплом фазового превращения. Теоретически рассчитанные зависимости  $T(t)$  очень хорошо согласуются с экспериментально наблюдаемыми во всем временном диапазоне и правильно передают все особенности последних, включая существование перегиба и плато. Это особенно важно, так как показывает адекватность выбранной математической модели неоднородной неизотермической кристаллизации реальной картине, наблюдавшейся при охлаждении полимера. Тем самым эта модель решает общую поставленную задачу количественного описания этого процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бегишев В. П., Кипин И. А., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 9, с. 656.
2. Бегишев В. П., Кипин И. А., Андрианова З. С., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 5, с. 343.
3. Малкин А. Я., Фролов В. Г., Иванова А. Н., Андрианова З. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 632.
4. Бегишев В. П., Болгов С. А., Малкин А. Я., Субботина Н. И., Фролов В. Г. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 9, с. 714.
5. Привалко В. П. В кн.: Структурные особенности полимеров. Киев: Наукова думка, 1978, с. 32.

Институт механики сплошных сред  
УНЦ АН ССР

Поступила в редакцию  
27.VII.1982

Отделение Института химической физики  
Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

#### HETEROGENEOUS NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF POLYMERS

*Begishev V. P., Kipin I. A., Andrianova Z. S.,  
Malkin A. Ya.*

#### Summary

General formulation of the problem of non-isothermal crystallization of polymers in heterogeneous temperature field is discussed. The possibility to describe this process with the aid of earlier proposed macrokinetic equation of autocatalytic type is shown for crystallization of bulk polycaproamide. The possibility to determine the kinetic constants by solution of reverse problem of heterogeneous non-isothermal crystallization is demonstrated.