

УДК 541.64:532.78

**РАСЧЕТ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ
ПРИ ПРОИЗВОЛЬНОМ РЕЖИМЕ ОХЛАЖДЕНИЯ**

*Сабсай О. Ю., Барштейн Г. Р., Фридман М. Л.,
Годовский Ю. К.*

Предложен способ описания неизотермической кристаллизации полимеров с применением принципа температурно-временной суперпозиции. Приведены результаты исследования неизотермической кристаллизации ПП (методом ДСК) при скоростях охлаждения 1,25; 2,5; 5; 10 и 20 град/мин. Показано хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных по предложенной методике результатов.

Известные в настоящее время методы описания неизотермической кристаллизации полимеров [1–9] сложны и не всегда физически обоснованы. В настоящей работе предпринята попытка разработать простой метод предсказания кинетики кристаллизации полимера при произвольных режимах его охлаждения.

При изучении вязкоупругих свойств полимеров широко применяют принцип температурно-временной суперпозиции (ТВС) [10–13]. Из ряда работ известно [2, 4], что для некоторых полимеров принципу ТВС подчиняется экспериментально измеряемая функция $\ln \varepsilon(t)$, где $\varepsilon(t)$ — доля незакристаллизованного полимера в момент времени t от начала кристаллизации. Другими словами, зависимости $\ln[-\ln \varepsilon(t)]$ от $\ln(t)$, полученные при различных постоянных температурах, могут быть совмещены друг с другом сдвигом по оси $\ln t$.

При выполнении принципа ТВС (по аналогии с вязкоупругими свойствами полимеров при произвольных режимах деформирования [11, 13]) кинетика неизотермической кристаллизации может быть описана заменой аргумента в зависимости степени некристалличности от времени для изотермической кристаллизации по закону

$$t' = \int_0^t \frac{dy}{a_{T_0}[T(y)]}, \quad (1)$$

где $a_{T_0}(T)$ — фактор сдвига зависимости, описывающей изотермическую кристаллизацию при температуре T , к температуре приведения T_0 .

Значение $a_{T_0}(T)$, как и при описании неизотермического вязкоупругого поведения полимеров [10, 13], можно определить из изотермических и неизотермических экспериментов

$$a_{T_0}(T) = \frac{d[\ln \varepsilon(t)]}{dt} / \frac{d[\ln \varepsilon_0(t)]}{dt}, \quad (2)$$

где $\varepsilon_0(t)$ и $\varepsilon(t)$ — экспериментально измеренные значения ε в момент t от начала кристаллизации при изотермическом и произвольно выбранном режиме охлаждения соответственно. Основные формулы (1) и (2) упрощаются, если кинетика изотермической кристаллизации описывается уравнением Колмогорова — Аврами [14, 15]

$$\varepsilon_0(t) = \exp(-kt^n) \quad (3)$$

Описание кинетики кристаллизации с помощью уравнения Колмогорова – Аврами [14, 15] не единственно возможное. Другой способ был предложен в работе [16], где сформулирована макрокинетическая модель процесса кристаллизации, в основе которой лежит использование уравнения автокатализитического типа. В работе [17] эта модель с успехом применена для описания кинетики неизотермической кристаллизации полимеров. Проблема определения констант сведена к минимизации некоторого функционала по пяти параметрам, что представляется нетривиальной задачей. Очевидно, что в случае выполнения ТВС формулы (1) и (2) могут быть применены и в случае, когда аналитическое описание кинетики кристаллизации имеет вид уравнения автокатализитического типа.

Ниже предлагается экспериментально простая практическая схема расчета кинетики кристаллизации полимеров при произвольном режиме изменения температуры в случае, когда кинетика изотермической кристаллизации описывается формулой (3).

Выражение (3) преобразуется в более удобное для дальнейших рас-суждений

$$\ln \varepsilon_0(t) = -\ln 2 \left(\frac{t}{\tau} \right)^n,$$

где $\tau = \tau_{0,5}$ — период полукристаллизации в изотермических условиях, n — показатель Аврами.

Величина τ определяется соотношением [18]

$$\ln \tau = \frac{\Delta E_{\text{влф}}}{RT} + \frac{k_g T_{\text{пл}}^{\circ}}{T(T_{\text{пл}}^{\circ} - T)} - 2,3A_n + \frac{1}{n} \ln(\ln 2),$$

где $T_{\text{пл}}^{\circ}$ — равновесная температура плавления; R — газовая постоянная; k_g — параметр, отражающий особенности нуклеации и роста сферолитов; A_n — предэкспоненциальный множитель выражения, описывающего нуклеацию.

Энергия активации процесса переноса $\Delta E_{\text{влф}}$ рассчитывается по формуле [19]

$$\Delta E_{\text{влф}} = -2,3c_1 c_2 \frac{RT^2}{(c_2 + T - T_c)^2},$$

где c_1 и c_2 — константы уравнения Вильямса – Ландела – Ферри; T_c — температура стеклования.

Подставляя это значение энергии активации в уравнение для $\ln \tau$, получаем

$$\ln \tau = -2,3c_1 c_2 \frac{T}{(c_2 + T - T_c)^2} + \frac{k_g T_{\text{пл}}^{\circ}}{(T_{\text{пл}}^{\circ} - T)T} - 2,3A_n + \frac{1}{n} \ln(\ln 2) \quad (4)$$

Тогда значение температуры, соответствующей максимуму скорости кристаллизации, можно рассчитать из следующего уравнения:

$$2,3c_1 c_2 \frac{T_{\text{макс}} + T_c - c_2}{(c_2 + T_{\text{макс}} - T_c)^3} + \frac{k_g T_{\text{пл}}^{\circ} (2T_{\text{макс}} - T_{\text{пл}}^{\circ})}{(T_{\text{макс}} - T_{\text{пл}}^{\circ})^2 T_{\text{макс}}^2} = 0, \quad (5)$$

где $T_{\text{макс}}$ — температура, при которой скорость кристаллизации максимальна [20].

Переход от уравнения (4) к уравнению (5) справедлив, если величина A_n не зависит от температуры кристаллизации и не изменяется в ходе процесса. Это в первом приближении выполняется при соблюдении двух условий: гетерогенном зародышебразовании и отсутствии поля напряжений.

Из формул (2) и (3) для двух произвольных изотермических режимов кристаллизации получаем

$$\ln a_{T_0}(T) = n \ln(\tau_{T_0}/\tau_T), \quad (6)$$

где τ_T и τ_{T_0} — значения периодов полукристаллизации при температурах T и T_0 соответственно.

Из соотношений (2), (3) и (6) для $T \neq \text{const}$ имеем

$$\frac{d \ln \varepsilon(t)}{dt} = -n \ln 2 \frac{t^{n-1}}{\tau_{T(t)}^n} \quad (7)$$

и после интегрирования

$$\ln \varepsilon(t) = -n \ln 2 \int_0^t \frac{t^{n-1}}{\tau_{T(t)}^n} dt,$$

где $\tau_{T(t)}$ — период полукристаллизации при температуре T , равной температуре образца в момент времени t при неизотермическом режиме кристаллизации.

Выражение (7) описывает неизотермическую кристаллизацию для случая, когда изотермическая кристаллизация подчиняется принципу ТВС и описывается уравнением (3). С использованием формулы (7) можно по результатам неизотермических исследований кинетики кристаллизации определить температурную зависимость τ

$$\ln \tau = \left[\ln n + (n-1) \ln t - \ln \left(-\frac{d \ln \varepsilon(t)}{dt} \right) - 0,367 \right] / n \quad (8)$$

и параметр

$$n = 1 + \left(\ln \left[\frac{d(\ln \varepsilon_1(t_1))_{T_0}}{dt} / \frac{d(\ln \varepsilon_2(t_2))_{T_0}}{dt} \right] \right) / \ln(t_1/t_2), \quad (9)$$

где $\varepsilon_1(t_1)_{T_0}$ и $\varepsilon_2(t_2)_{T_0}$ — доли незакристаллизованной фазы при двух различных режимах охлаждения; t_1 и t_2 — значения времени, отсчитываемого от момента начала кристаллизации, которые соответствуют одинаковой температуре T_0 , для первого и второго режимов охлаждения соответственно.

Рассмотрим типичный случай, когда измерительное устройство непосредственно фиксирует скорость кристаллизации с чувствительностью γ . В этом случае за температуру начала неизотермической кристаллизации принимают температуру, при которой $[d(\ln \varepsilon(t)/dt)]$ достигает величины γ . Из уравнения (7) следует

$$\ln \gamma = \ln n + (n-1) \ln t_{\text{нак}} - n \ln \tau_{\text{нак}} - 0,367,$$

где $\tau_{\text{нак}}$ — период полукристаллизации при температуре начала кристаллизации $T_{\text{нак}}$; $t_{\text{нак}}$ — время с начала охлаждения от температуры $T_{\text{пл}}^{\circ}$ до температуры $T_{\text{нак}}$.

Зная γ для данного прибора, можно предсказать значение температуры начала кристаллизации (в неизотермическом режиме) из следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} \ln \gamma = \ln n + (n-1) \ln t_{\text{нак}} - n \ln \tau_{\text{нак}} - 0,367 \\ \ln \tau_{\text{нак}} = \frac{\Delta E_{\text{влф}}}{RT_{\text{нак}}} + \frac{k_g T_{\text{пл}}}{T_{\text{нак}}(T_{\text{пл}}^{\circ} - T_{\text{нак}})} - 2,3A_{\text{в}} - 0,367 \frac{1}{n} \\ T_{\text{нак}} = \varphi(t_{\text{нак}}) \end{cases} \quad (10)$$

В этой системе уравнений $\varphi(t)$ — задаваемая зависимость температуры от времени.

Могут быть предложены следующие расчетные схемы для основных возможных ситуаций.

I. Вычисление кинетики изотермической кристаллизации при произвольной температуре из результатов экспериментов по неизотермической кристаллизации: рассчитать n по уравнению (9); вычислить $\tau(T)$ по уравнению (8), отсчитывая время t от момента начала кристаллизации; определить $\varepsilon(t)$ при $T = T_0 = \text{const}$ по уравнению (3).

II. Вычисление кинетики неизотермической кристаллизации из результатов экспериментов по изотермической кристаллизации: вычислить $t_{\text{нак}}$ и $T_{\text{нак}}$ по системе уравнений (10) при независимо определенной постоянной прибора γ ; рассчитать кинетику неизотермической кристаллизации по уравнению (7), отсчитывая время t от начала кристаллизации.

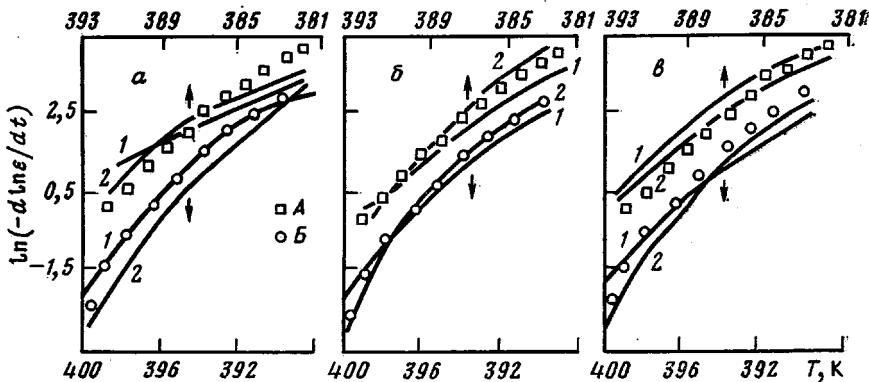


Рис. 1

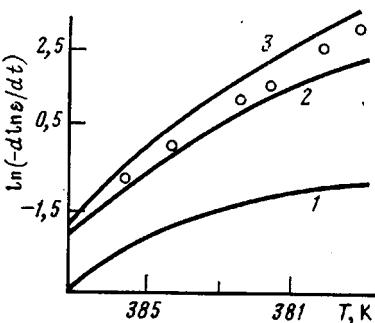


Рис. 2

III. Определение кинетики неизотермической кристаллизации при произвольном режиме изменения температуры из результатов экспериментов по неизотермической кристаллизации при другом режиме изменения температуры. Это можно сделать двумя способами:

- рассчитать n по уравнению (9); вычислить $\tau(T)$ по уравнению (8), отсчитывая время t от момента достижения полимером температуры, равной $T_{\text{пп}}$; кинетику кристаллизации при интересующем исследователя режиме изменения температуры рассчитывают по уравнению (7), отсчитывая t от момента достижения полимером $T_{\text{пп}}$ при этом режиме изменения T ;
- рассчитать n по уравнению (9); вычислить $\tau(T)$ по уравнению (8), но отсчет времени вести от момента начала кристаллизации; вычислить $t_{\text{нк}}$ и $T_{\text{нк}}$, причем γ определяют подстановкой данных неизотермических экспериментов в систему уравнений (10); рассчитать кинетику кристаллизации по уравнению (7).

Ниже приводятся результаты расчета кинетики кристаллизации ПП при скорости охлаждения $q=2,5$; 10 и 20 град/мин, исходя из экспериментально определенной кинетики кристаллизации методом ДСК [21] при скоростях охлаждения 1,25 и 5 град/мин.

Расчеты кинетики неизотермической кристаллизации ($q=2,5$; 10 и 20 град/мин) проводили по схемам III. Сравнение полученных результатов приведено на рис. 1 и 2. При этом коэффициенты, входящие в уравнение (4), определяли одним из трех изложенных ниже способов.

Способ А: подставляя стандартные значения коэффициентов c_1 и c_2 в формулу (4) и используя экспериментально полученные значения $\ln \tau$ при различных температурах, определяли значения остальных параметров уравнения. В этом случае расчеты при $q=20$ град/мин не дают удовлетворительного согласия с экспериментом (рис. 2). Это можно объяснить тем, что значения c_1 и c_2 для используемого образца отличаются от принятых стандартных значений констант 17,44 и 51,6 К. Поэтому рассчитанное по уравнению (5) значение $T_{\text{макс}}$ составляет 0,876 $T_{\text{пп}}=383,3$ К, что не совпадает с известным [20] соотношением $T_{\text{макс}}=(0,82-0,83) T_{\text{пп}}$.

Рис. 1. Кинетика неизотермической кристаллизации при скоростях охлаждения 2,5 (А) и 10 град/мин (Б). Точки — экспериментальные данные, линии — расчету по схеме IIIа (2) и IIIб (1). Расчетные данные получены по способам А (а), Б (б) и В (в)

Рис. 2. Кинетика неизотермической кристаллизации ПП при $q=20$ град/мин. Точки — эксперимент, линии — расчет по схеме IIIа. Расчетные данные получены по способам А (1), Б (2) и В (3)

**Значения скорости кристаллизации, рассчитанные по схеме IIIа
(методики Б и В)**

| T, K | d ln ε/dt при способе расчета по методикам | | T, K | d ln ε/dt при способе расчета по методикам | |
|------|--|-------|------|--|--------|
| | Б | В | | Б | В |
| 367 | -1,66 | -29,1 | 361 | -1,33 | -89,2 |
| 365 | -1,62 | -43,0 | 359 | -1,25 | -110,0 |
| 363 | -1,50 | -62,5 | 357 | -1,18 | -210,0 |

Способ Б: основываясь на данных работы [20], полагали, что $T_{\max} = 0,82 T_{\text{пл}}^{\circ}$. Решая систему уравнений (4) и (5), получали значения коэффициентов уравнения (4).

Способ В: рассчитывали зависимость $\ln \tau$ от температуры по упрощенному уравнению [21]

$$\ln \tau = \frac{k_B T_{\text{пл}}^{\circ}}{T(T_{\text{пл}}^{\circ} - T)} - B, \quad (11)$$

где B — константа.

Как видно из рис. 1 и 2, совпадение результатов теоретических расчетов по методикам Б и В с данными экспериментов (при $q=2,5; 10$ и 20 град/мин) удовлетворительное. Близость результатов расчетов по этим методикам может объясняться тем, что $T > T_{\max}$ (поэтому $d \ln \tau / dt < 0$). Способы Б и В дают различные результаты, когда температура меньше T_{\max} . В таблице представлены результаты теоретических расчетов для реализуемых при переработке полимеров больших скоростях охлаждения, например при $q=1000$ град/мин. Расчеты проводили по схеме IIIа. Как видно из таблицы, значения производной при расчетах по формуле (4) значительно отличаются от полученных по упрощенному уравнению (11) (по способу В).

Таким образом, при расчете кинетики кристаллизации при $T > T_{\max}$ можно пользоваться всеми тремя методиками. В областях, близких к T_{\max} , способ расчета В заведомо неверен. Схему А можно применять в том случае, когда рассчитанное по формуле (5) значение T_{\max} близко к $(0,82-0,83) T_{\text{пл}}^{\circ}$. Поэтому при $T \leq T_{\max}$ схема Б является наиболее предпочтительной.

Температуры начала кристаллизации были рассчитаны по системе уравнений (10) и сопоставлены с экспериментальными данными работы [22].

| | | | |
|------------------------------------|-------|-------|-------|
| q , град/мин | 1,25 | 5,0 | 10,0 |
| $T_{\text{пл}}$ (эксперимент [22]) | 397,0 | 394,0 | 393,0 |
| $T_{\text{пл}}$ (расчет) | 396,5 | 394,6 | 393,6 |

При этом значение γ при $q=2,5$ град/мин определяли, используя величину $T_{\text{пл}}=395,5$ К. Функцию $\tau(T)$ вычисляли по уравнению (11), подставляя данные изотермических экспериментов из работы [22].

ЛИТЕРАТУРА

1. Nakamura K., Katayama K., Amano T. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 4, p. 1031.
2. Nakamura K., Katayama K., Watanabe T., Amano T. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 5, p. 1077.
3. Бороховский В. А., Гаспарян К. А., Мирзоев Р. Г., Севастьянов Л. К., Баранов В. Г. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 1, с. 35.
4. Бороховский В. А., Гаспарян К. А., Мирзоев Р. Г., Севастьянов Л. К., Шалацкая С. А. В кн.: Машины и технология переработки полимеров. М.: Машиностроение, 1974, с. 44.
5. Бороховский В. А., Гаспарян К. А., Шалацкая С. А., Мирзоев Р. Г., Баранов В. Г. Пласт. массы, 1976, № 8, с. 63.
6. Ziabicki A. Polimery tworzące wielkocrasecz Kowe, 1967, v. 12, № 9, p. 405.
7. Ozawa T. Polymer, 1971, v. 12, № 3, p. 150.
8. Gal Egon, Check Karol. Electroizolab Kabl techn., 1974, v. 27, № 4, p. 222.
9. Болгов Л. Г., Гурьев Г. М. В кн.: Структурные превращения в полимерах и жидких кристаллах. Свердловск: Урал. информ. центр. АН СССР, 1981, с. 106.

10. Hopkins I. J. Polymer Sci., 1958, v. 28, № 4, p. 631.
11. Ильюшин А. А., Огibalov П. М. Механика полимеров, 1965, № 3, с. 33.
12. Gross B. J. Electrochem. Soc., 1968, v. 115, № 3, p. 336.
13. Малкин А. Я., Сабсай О. Ю., Громаковская Н. Е. Механика полимеров, 1974, № 4, с. 945.
14. Avrami M. J. Chem. Phys., 1939, v. 7, № 12, p. 1103; 1940, v. 8, № 2, p. 212; 1941, v. 9, № 2, p. 177.
15. Колмогоров А. Н. Изв. АН СССР. Сер. мат., 1937, № 3, с. 355.
16. Бегишев В. П., Кипин И. А., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 9, с. 656.
17. Бегишев В. П., Кипин И. А., Андрианова З. С., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 5, с. 343; А, 1983, т. 25, № 11, с. 2441.
18. Godovsky Yu. K., Slonimsky J. L. J. Polymer Sci., 1974, v. 12, № 8, p. 1053.
19. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, 438 с.
20. Годовский Ю. К. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 10, с. 2129.
21. Годовский Ю. К. Термофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976, 216 с.
22. Hay J. N. Brit. Polymer J., 1979, v. 11, № 9, p. 137.

Научно-производственное
объединение «Пластик»

Поступила в редакцию
5.1.1984

CALCULATION OF KINETICS OF CRYSTALLIZATION OF POLYMERS FOR ARBITRARY REGIME OF COOLING

Sabsai O. Yu., Barshtein G. R., Fridman M. L., Godovskii Yu. K.

Summary

The method of description of nonisothermal crystallization of polymers with application of the principle of temperature-time superposition is proposed. The results of studies of nonisothermal crystallization of PP (by DSC method) are presented for cooling rates being equal to 1.25; 2.5; 5.0; 10.0; 20.0 grad/min. The good coincidence of experimental and calculated results is shown.