

молекул изучаемого АПЭ отличает последний от АПЭ, в состав молекул которого входит спейсер алифатической природы (той же длины), приводящий к менее свободной вращательной подвижности мезогенных фрагментов [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреева Л. Н., Беляева Е. В., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Цветков В. Н., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 74.
2. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. С. 379.
3. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Волков В. Я., Смирнова Г. С., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1151.
4. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
5. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407; 1974. V. 7. № 1. P. 128.
6. Цветков В. Н., Лезов А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 7. С. 494.
7. Hearst I. E., Stokmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. P. 1425.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25.04.91

УДК 541.64:536.6

© 1991 г. Р. А. Гаспарян, В. Г. Баанов, С. Я. Френкель

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВАНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

На основе закономерностей термодинамики линейных необратимых процессов получено соотношение для температуры плавления гибкоцепного полимера в зависимости от скорости нагревания. Полученное соотношение позволяет объяснить наблюдаемую в эксперименте зависимость температуры плавления от скорости нагревания и определить термодинамическую температуру плавления полимера из экспериментальной зависимости температуры плавления от температуры кристаллизации.

Плавление полимеров имеет ряд особенностей (например, влияние скорости нагревания на температуру плавления), обусловленных тем, что кристаллические полимеры, представляют собой двухфазную систему, в которой кристаллические фазы чередуются с аморфными прослойками. Поэтому при описании кинетики плавления необходимо использовать термодинамические закономерности, учитывающие необратимые эффекты, возникающие в процессе плавления полимера.

В работах [1–3] показано, что образование кристаллического состояния в полимерах сопровождается изменением конформационной энтропии ΔS_e аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом. В связи с этим термодинамический потенциал Δg образования кристаллита толщиной l и площадью поперечного сечения S в полимере представим в виде [3]

$$\Delta g = 2\sigma_t S + c\sigma_b \bar{V}Sl - \Delta h(1 - T/T_{пл}^0)Sl - T\Delta S_e, \quad (1)$$

где σ_t, σ_b – удельная торцевая и боковая поверхностные энергии; Δh , $T_{пл}^0$ – удельная энтальпия и температура плавления идеального макроскопического кристалла. В работе [4] найдено выражение для конечного значения изменения конформационной энтропии ΔS_{e0} при данной температуре T_k изотермической кристаллизации полимера с размером клубка макромолекулы R

$$\Delta S_{e0} = - \frac{3k_{\text{B}}vSl}{2a(1-L^*/R)(L-l)} \quad (2)$$

Здесь k — постоянная Больцмана; a — эффективная площадь поперечного сечения сегмента макромолекулы; ε — относительное число аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом и конформационно препятствующих его росту; $v=1+l^*/l_e$ (l^* — критическая толщина зародыша; l_e — среднее расстояние между зацеплениями макромолекул в расплаве); L — размер «микрообласти» вдоль оси цепи (микрообластью мы именуем область, включающую в себя кристаллит и валентно связанную с ним аморфную область). Заметим, что в конечном закристаллизованном образце $L=L^*$ соответствует большому периоду, наблюдаемому методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

Нетрудно понять, что возникшее в аморфной прослойке конформационное изменение энтропии ΔS_e в процессе плавления будет компенсироваться потоком энтропии в микрообласть. Естественно, что компенсация ΔS_e в процессе плавления будет зависеть от скорости нагревания и может оказаться полной или частичной. Поэтому режим нагревания будет существенно влиять на температуру плавления полимера, что и отмечается в ряде экспериментальных работ [5]. Настоящая работа и посвящена изучению вопроса зависимости температуры плавления полимера от скорости нагревания.

В дальнейшем при описании кинетики плавления полимера будем предполагать, что температура $T(t)$, достигнутая в микрообласти к данному моменту времени t после начала процесса плавления, будет одинакова во всей микрообласти. Такое предположение реально, так как размер микрообласти очень мал по сравнению с размером образца полимера. Хотя мы полагаем, что в микрообласти $\text{grad } T=0$, нетрудно понять, что в процессе плавления в полимере все же возникнут необратимые процессы, которые (как указывалось выше) будут связаны с потоком энтропии в микрообласть для компенсации снизившейся в ней конформационной энтропии. Используя закономерности термодинамики линейных необратимых процессов [6] и полагая время релаксации ΔS_e полимера τ_k , нетрудно записать выражение для потока I энтропии в микрообласть $I=\Delta S_e/\tau_k$ и, следовательно, получить соотношение для баланса конформационной энтропии

$$d\Delta S_e/dt = -\Delta S_e/\tau_k \quad (3)$$

Решение соотношения (3) позволяет получить выражение, описывающее кинетику релаксации конформационной энтропии в процессе плавления

$$\Delta S_e(t) = \Delta S_{e0} \exp(-t/\tau_k) \quad (4)$$

В работе [3] показано, что для определения температуры плавления необходимо использовать как условие фазового равновесия между частично кристаллическим и полностью аморфным состояниями полимера $\Delta g=0$, так и условие фазового равновесия между кристаллической и аморфной областями внутри микрообласти $\partial \Delta g / \partial l = 0$. Выражение (1) с учетом уравнений (2) и (4) показывает изменение термодинамического потенциала в процессе нагревания с течением времени, следовательно, подстановка $\Delta g(t)$ в условия фазового равновесия $\Delta g=0$, $\partial \Delta g / \partial l = 0$ после несложных преобразований позволяет определить температуру плавления полимера

$$T_{\text{пл}}(t) = \left\{ 1 - \frac{2\sigma_k}{L \cdot \Delta h} \left[1 + \sqrt{\frac{\sigma}{\sigma_k}} e^{-t/\tau_k} \right]^2 \right\} T_{\text{пл}}^0, \quad (5)$$

где

$$\sigma = \frac{3k\epsilon v T}{2a(1-L^*/R)} \quad (6)$$

В дальнейшем будем предполагать, что полимеры, для которых определяется температура плавления, закристаллизованы в изотермических

условиях и при этом достигнута конечная степень кристалличности. В работе [4] в предположении, что кристаллизация протекает при невысоких степенях переохлаждения ΔT , когда для кристаллических ламелей выполнимо условие $\sqrt{S}/l_k \rightarrow \infty$ (l_k – конечная толщина кристаллита), степень кристалличности вводится как $\alpha_k = l_k/L^*$. Там же получены итерационные соотношения для определения большого периода L^* и конечной степени кристалличности α_k

$$L^* = \frac{l_0^*}{\alpha_k^2 + l_0^*/R}; \quad l_0^* = \frac{4\sigma_r T_{pl}^0}{\Delta h \Delta T} \quad (7)$$

$$\alpha_k = \left[1 + \sqrt{\frac{3k\varepsilon T(1+4\sigma_r T_{pl}^0/\Delta h \Delta T l_e)}{4\sigma_r a(1-2\sigma_r T_{pl}^0/\alpha_k^2 \Delta h \Delta T R)}} \right]^{-1} \quad (8)$$

Подставляя выражения (7) и (8) в уравнение (5) с учетом (6), после несложных преобразований получим

$$T_{pl}(t) = \left[T_{pl}^0 \left(2\beta - 1 - \frac{4\sigma_r}{\alpha_k^2 \Delta h R} \right) + T_k \right] / 2\beta, \quad (9)$$

где

$$\beta(t) = [\alpha_k + (1-\alpha_k)e^{-t/2\tau_k}]^{-2} \quad (10)$$

Для полимеров большой молекулярной массы выражение (9) приводится к виду

$$T_{pl}(t) = [T_{pl}^0(2\beta - 1) + T_k] / 2\beta, \quad (11)$$

совпадающему по характеру с уравнением Гофмана и Викса, которое получено из уравнения Томсона – Гиббса в предположении о пропорциональности толщины кристалла длине складки в первичном гомогенном зародыше. Величина β в выражении (11) в отличие от соответствующего параметра в уравнении Гофмана и Викса зависит, как следует из формулы (10), от конечной степени кристалличности полимеров и, что самое важное, от скорости нагревания (t обратно пропорционально скорости нагревания). При высоких скоростях нагревания выполнимо условие $t/\tau_k \ll 1$, и в этом случае из соотношения (10) следует $\beta=1$. В обратном случае (при очень низких скоростях нагревания) выполнимо условие $t/\tau_k \gg 1$ и $\beta=1/\alpha_k^2$. Сказанное выше позволяет понять наблюдаемый в эксперименте рост β при существенном уменьшении скорости нагревания вблизи температуры плавления (например, работа [5, с. 53]). Как следует из уравнений (10) и (11), для определения термодинамической температуры плавления T_{pl}^0 необходимо использовать данные температур плавления T_{pl} образцов полимера, закристаллизованных до конца при различных температурах T_k изотермической кристаллизации и расплавленных при очень высоких скоростях нагревания. В этом случае зависимость T_{pl} от T_k , согласно выражениям (11) и (10), примет вид

$$T_{pl} = (T_{pl}^0 + T_k) / 2 \quad (12)$$

Следует заметить, что при выполнении приведенных условий именно такая зависимость T_{pl} от T_k и наблюдалась в ряде экспериментов [7].

Таким образом, мы видим, что скорость нагревания существенно влияет на температуру плавления полимера; при обработке экспериментальных данных очень важно знать, при каких скоростях нагревания получены значения температур плавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фишер Е. В. // Физическая химия полимеров за рубежом. М., 1970. С. 9.
2. Бороховский В. А., Гаспарян К. А., Мирзоев Р. Г., Баранов В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2404.
3. Гаспарян К. А., Гаспарян Р. А., Мартынов М. А., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 6. С. 645.
4. Гаспарян Р. А., Гаспарян К. А., Мартынов М. А., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 391.
5. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 3. М., 1984. 484 с.
6. Базаров И. П. Термодинамика. М., 1983. 344 с.
7. Мандельберг Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л., 1966. 333 с.

Ленинградское высшее училище
железнодорожных войск
и военных сообщений
им. М. В. Фрунзе

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
05.05.91

УДК 541.64:532.135

© 1991 г. Е. Г. Коган, О. В. Васильева, В. А. Платонов,
Н. П. Кручинин, В. Г. Куличихин

НЕУСТОЙЧИВОЕ ТЕЧЕНИЕ РАСПЛАВОВ ИЗОТРОПНОГО И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕРМОПЛАСТОВ

Методом капиллярной реометрии исследованы условия появления реологической нестабильности в расплавах смесей ароматического полисульфона и ЖК-сополиэфира. Добавки ЖК-компоненты смещают начало возникновения неустойчивости в область более высоких скоростей экструзии, приводя к образованию более качественных волокон. Введение ЖК-полиэфира сдерживает также наступление периодических пульсаций нити (резонанса) при вытяжке смесевых волокон.

При исследовании реологических свойств расплавов смесей ароматического полисульфона (ПСФ) на основе дифенилолпропана и дихлордифенилсульфона и ЖК-сополиэфира Ультракс KR-4002 (фирма BASF, ФРГ) в условиях капиллярного течения было обнаружено, что небольшие добавки ЖК-компонента расширяют область стабильного течения [1]. Было высказано предположение, что наличие в экструдатах жестких асимметричных образований ЖК-полимера, несовместимого с матричным ПСФ, приводит к снижению суммарной высокоэластичности системы, ответственной за возникновение неустойчивости типа эластической турбулентности, подобно тому как это происходит в смесях эластомеров с высокодисперсным наполнителем, например сажей [2]. В настоящей работе эта проблема рассмотрена более подробно в условиях формования химических волокон расплавным методом.

Формование включает два основных деформационных процесса: сдвиговое течение в каналах фильеры (и это сродни капиллярному течению) и одноосное растяжение формующейся нити на участке между выходом из канала и приемным устройством (так называемая фильерная вытяжка). И в том и в другом случаях возможно возникновение возмущений, вызывающих изменение формы волокна. Для участка вытяжки речь идет