

УДК 541.64:539.3:532.78

© 1992 г. Р. А. Гаспарян, В. Г. Баранов, М. А. Мартынов,
С. Я. Френкель

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТАТИСТИЧЕСКИ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Получено соотношение, описывающее кинетику кристаллизации сшитых полимеров при различных степенях растяжения λ , в зависимости от приведенной переменной t/τ . Показано, что при временах t кристаллизации, удовлетворяющих условию $t/\tau \geq 1$, полученное соотношение переходит в упрощенное уравнение Аврами с $n = 1$, которое соответствует 0-мерности линейного роста объема кристаллита. При этом величина τ уменьшается с повышением степени растяжения и переход к описанию с помощью уравнения Аврами с $n = 1$ наступает на все более ранних стадиях времен кристаллизации, что хорошо объясняет экспериментальные изотермы кристаллизации сшитых полимеров с ростом λ .

При описании кинетики перехода объемной доли x полимера в кристаллическую фазу к моменту времени t обычно используется уравнение, учитывающее, что степень кристалличности α_k полимера всегда оказывается меньше 100% [1]

$$\ln \frac{1}{1 - x/\alpha_k} = \frac{\rho_k}{\alpha_k \rho_a} \int_0^t N(\tau) V(t, \tau) d\tau, \quad (1)$$

где $N(\tau)$ — частота нуклеации на единицу объема аморфной фазы полимера; $V(t, \tau)$ — соответствующий моменту времени t объем растущего кристаллита, который возник в момент $\tau \leq t$; ρ_k, ρ_a — плотности кристаллической и аморфной фаз полимера. Упрощающие предположения относительно $N(\tau)$ и $V(t, \tau)$, а именно гомогенная нуклеация и n -мерный линейный рост, обычно пригодные для низкомолекулярных соединений, приводят к соотношению

$$\ln [1/(1 - x/\alpha_k)] = \frac{1}{\alpha_k} k_n t^{n+1} \quad (2)$$

Нетрудно понять, что допущение линейности роста непригодно для полимеров. Например, если для статистически сшитых полимеров при достаточной степени переохлаждения ΔT и невысокой степени растяжения λ , когда наблюдается ламеллярный рост кристаллита, приближение линейного роста в поперечном направлении еще применимо, то в направлении оси цепи это приближение явно непригодно. В случае $\lambda > \lambda_{kp}$ (λ_{kp} — критическая степень растяжения, при которой наблюдается морфологический переход к кристаллизации с образованием фибрillлярных кристаллитов) уже поперечный рост нельзя считать линейным. Таким образом, закон линейного объемного роста кристаллита в сшитых полимерах непригоден и, следовательно, соотношение (2) неприменимо к описанию кинетики кристаллизации

таких полимеров. В связи с этим определение закона объемного роста кристаллита и кинетики кристаллизации деформированных сшитых полимеров представляет интерес.

Цепочечное строение макромолекул приводит к тому, что в процессе образования кристаллита различного типа дефекты, например заузливания цепей, выталкиваются в аморфную прослойку. Учитывая возникающее при этом изменение конформационной энтропии ΔS_e аморфной области, прилегающей к кристаллиту, представим термодинамический потенциал образования кристаллита толщиной l и площадью поперечного сечения S в виде

$$\Delta g = 2\sigma_t S + c\sigma_b \sqrt{S} l - \Delta h (1 - T/T_m^0) Sl - T \Delta S_e, \quad (3)$$

где σ_t , σ_b – удельные торцевая и боковая поверхностные энергии; Δh , T_m^0 – удельная энталпия и температура плавления идеального макроскопического кристалла; c – константа, определяемая формой кристаллита. При определении ΔS_e следует заметить, что в случае небольших λ основная масса выталкиваемых из кристаллита дефектов будет скапливаться в межламеллярных прослойках. В этом случае основной вклад в ΔS_e будут вносить конформационные изменения, возникающие в процессе роста кристаллита вдоль оси цепи. Тогда, согласно работам [2, 3], можно записать

$$\Delta S_e = -\sigma_1 \frac{lS}{L-l} \quad (4)$$

Суммарная толщина кристаллита и прилегающей к нему аморфной области L в конечном закристаллизованном образце соответствует большому периоду L^* [3]. Так как аналитический вид параметра σ_1 несуществен для дальнейших выкладок, то мы, не приводя его, хотели бы только отметить, что σ_1 пропорционален постоянной Больцмана и зависит от степени валентной связанности ламели с прилегающей к ней аморфной прослойкой. Подставляя выражение (3), с учетом формулы (4), в условия экстремума $(d\Delta g/dl)_{L^*, S} = 0$; $(d\Delta g/dS)_{L^*, l} = 0$, удается после несложных преобразований получить соотношение

$$2\sigma_t - \frac{c\sigma_b l}{2\sqrt{S}} - \sigma_1 T \left(\frac{l}{L^* - l} \right)^2 = 0, \quad (5)$$

описывающее линию фазового перехода в плоскости (S, l) . Из выражения (5) вытекает соотношение, связывающее конечные размеры ламели

$$2\sigma_t - \frac{c\sigma_b l_k}{2\sqrt{S_k}} - \sigma_1 T \left(\frac{l_k}{L^* - l_k} \right)^2 = 0 \quad (6)$$

Из уравнений (5) и (6) нетрудно найти

$$l = l_k \frac{\sqrt{S} [4\sigma_t + c\sigma_b fl_k/\sqrt{S_k}]}{c\sigma_b fl_k + 4\sigma_t \sqrt{S}}, \quad (7)$$

где

$$f(\alpha, \alpha_0) = \frac{\alpha_0 (1 - \alpha)^2}{\alpha_0 (1 - \alpha) + \alpha (1 - \alpha_0)}, \quad \alpha \equiv l/L^* \quad (8)$$

При этом параметр $\alpha_0 = l_k/L^*$, согласно соотношению (6), в предположении $\sigma_b l_k / \sigma_t \sqrt{S_k} \ll 1$, равен

$$\alpha_0 = 1 / \left[1 + \sqrt{\frac{\sigma_t T}{2\sigma_b}} \right] \quad (9)$$

Выражение (7) позволяет при заданном законе роста ламели в поперечном направлении определить закон роста l и, следовательно, закон объемного роста ламелярного кристаллита. В случае ламелярной кристаллизации радиальный рост кристаллита реально представить в виде

$$\sqrt{S} = \sqrt{S_k} \{1 - \exp[-(t - \tau)/\tau_s]\} \quad (10)$$

Тогда из уравнений (7) и (10) несложно получить закон объемного роста ламели

$$V(t, \tau) = S_k l_k (1 + \gamma_i) \frac{\{1 - \exp[-(t - \tau)/\tau_s]\}^3}{\gamma_i + 1 - \exp[-(t - \tau)/\tau_s]}, \quad (11)$$

где

$$\gamma_i = \frac{c\sigma_0 l_k}{4\sigma_t \sqrt{S_k}} f(\alpha, \alpha_0) \quad (12)$$

Параметр τ_s связан со скоростью начального линейного роста q_s в радиальном направлении соотношением $\tau_s = R_c / \sqrt{\lambda} q_s$ (R_c – среднее расстояние между ближайшими сшивками в недеформированном образце). Подстановка выражения (11) в формулу (1) приводит к соотношению, описывающему кинетику кристаллизации не сильно деформированных спицовых полимеров

$$\ln(1 - x/\alpha_s) = \frac{\rho_k}{\alpha_k \rho_s} N S_k l_k \tau_s \times \\ \times \left[\ln(1 - \theta) - (1 + \gamma_i) \frac{\theta^2}{2} + (1 - \gamma_i^2) \theta + \gamma_i^3 \ln\left(1 + \frac{\theta}{\gamma_i}\right) \right], \quad (13)$$

где

$$\theta = 1 - \exp(-t/\tau_s) \quad (14)$$

Следует заметить, что при временах перехода $t \geq \tau_s$ формула (13) упрощается

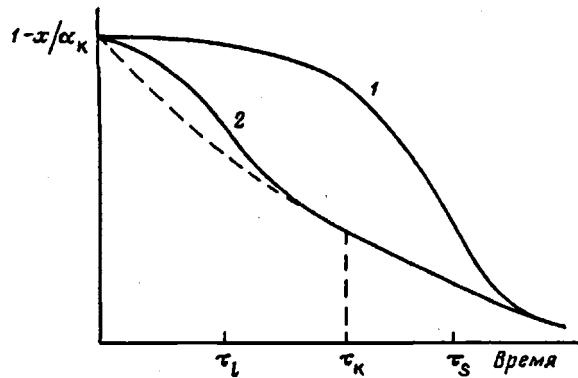
$$1 - x/\alpha_s = \exp(-t/\tau_s), \quad \tau_s = \frac{\alpha_s \rho_s}{\rho_k N S_k l_k} \quad (15)$$

Таким образом, на стадии кристаллизации, когда выполнимо условие $t \geq \tau_s$, кинетика кристаллизации может быть описана уравнением Аврами (2) с $n = 0$. Так как $\tau_s = R_c / \sqrt{\lambda} q_s$, то рост λ будет уменьшать время перехода к описанию кинетики кристаллизации с $n = 0$.

Из соотношения (6) следует, что при растяжениях $\lambda \sim \lambda_k$ ламелярная форма кристаллитов оказывается термодинамически невыгодной. Значение λ_k определим из выражения (6) с учетом, что $\sqrt{S_k} = R_c / \sqrt{\lambda}$.

$$\lambda_k = \left(\frac{\alpha_0 \Delta h \Delta T R_c}{c \sigma_0 T_{nn}^0} \right)^2 = \frac{\alpha_0^2 R_c^2}{S_0^2} \quad (16)$$

При этом, используя работу [2], мы приняли, что $l_k = 4\sigma_t T_{nn}^0 / \alpha_0 \Delta h \Delta T$. Анализ соотношений (5) и (6) позволяет понять, что при $\lambda \sim \lambda_k$ должен произойти морфологический переход от ламелярной формы кристаллита к термодинамически выгодной форме с поперечными размерами, намного меньшими, чем поперечный размер ламели. Разбивка ламели на множество кристаллитов с малыми поперечными размерами приведет к уменьшению параметра σ_t вследствиеброса дефектов в возникающие в поперечном



Кинетика кристаллизации статистически сшитых полимеров при различных степенях растяжения. 1 — малые степени растяжения, когда наблюдается ламеллярный рост кристаллита; 2 — растяжения $\lambda > \lambda_k$, при которых наблюдается фибриллярный рост. Штриховая кривая построена согласно соотношению (15)

направлении аморфные прослойки между кристаллитами. В ходе дальнейшего роста λ , когда окажется, что $\lambda > \lambda_k$, основная масса дефектов сосредоточится в поперечном направлении для реализации морфологического перехода к термодинамически выгодной форме роста кристаллита в виде фибриллы. При этом дефекты, сосредоточенные в межфибриллярном пространстве поперек оси цепи, будут конформационно препятствовать росту поперечного размера фибриллы. Следовательно, при термодинамически выгодной фибриллярной форме кристаллитов выражение для ΔS_e в соотношении (3) следует представить в виде

$$\Delta S_e = -\sigma_2 \frac{Sl}{D - \sqrt{S}} \quad (17)$$

Далее, подставляя уравнение (3) с учетом формулы (17) в условиях экстремума термодинамического потенциала $(\partial \Delta g / \partial l)_{D^*, s} = 0$ и $(\partial \Delta g / \partial S)_{D^*, l} = 0$, после несложных преобразований получим соотношение

$$\frac{c\sigma_6 l}{2\sqrt{S}} - 2\sigma_t - \frac{\sigma_2 l T}{2\sqrt{S}} \left(\frac{\sqrt{S}}{D^* - \sqrt{S}} \right)^2 = 0, \quad (18)$$

описывающее линию фибриллярного роста кристаллита в плоскости (S, l) . В частности, из выражения (18) находим соотношение, связывающее конечные размеры фибриллы

$$\frac{c\sigma_6 l_k}{2\sqrt{S_k}} - 2\sigma_t - \frac{\sigma_2 l_k T}{2\sqrt{S_k}} \left(\frac{\sqrt{S_k}}{D^* - \sqrt{S_k}} \right)^2 = 0 \quad (19)$$

Равновесный размер D^* , равный суммарной поперечной толщине фибриллы и прилегающей к ней аморфной прослойки, приводит к минимуму удельный термодинамический потенциал образования фибриллярного кристаллического состояния. По-видимому, $D^* \sim \sqrt{S_0}$, где S_0 — критическая площадь поперечного сечения кристаллического зародыша. Из соотношений (18) и (19) находим

$$\sqrt{S} = \sqrt{S_k} \frac{[4\sigma_t \sqrt{S_k} f(\beta, \beta_0)/l_k + c\sigma_6] l}{4\sigma_t \sqrt{S_k} f(\beta, \beta_0) + c\sigma_6 l}, \quad (20)$$

где

$$f(\beta, \beta_0) = \frac{\beta_0 (1 - \beta)^2}{\beta_0 (1 - \beta) + \beta (1 - \beta_0)}, \quad \beta \equiv \sqrt{S}/D \quad (21)$$

При этом параметр $\beta_0 = \sqrt{S_k}/D$ согласно соотношению (19) в предположении $c\sigma_6 l_k / 4\sigma_t \sqrt{S_k} \gg 1$ равен

$$\beta_0 = 1 / \left[1 + \sqrt{\frac{\sigma_2 T}{c\sigma_6}} \right] \quad (22)$$

Приняв реальный закон роста фибриллы вдоль оси цепи

$$l = l_k \{1 - \exp[-(t - \tau)/\tau_i]\}, \quad (23)$$

нетрудно получить выражение для объемного роста фибриллярного кристаллита

$$V(t, \tau) = S_k l_k (1 + \gamma_2) \frac{\{1 - \exp[-(t - \tau)/\tau_i]\}^3}{\gamma_2 + 1 - \exp[-(t - \tau)/\tau_i]}, \quad (24)$$

где

$$\gamma_2 = \frac{4\sigma_t \sqrt{S_k}}{c\sigma_6 l_k} f(\beta, \beta_0) \quad (25)$$

Легко видеть, что соотношение (24) имеет такую же зависимость от τ , что и (11). Поэтому подстановка выражения (24) в формулу (1) приведет к соотношению, которое вытекает из уравнения (13) при замене τ_i на τ_i и γ_1 на γ_2 . По-видимому, τ_i существенно меньше τ_k (скорость начального линейного роста вдоль оси цепи q_i превышает q_k) и условие $t \geq \tau_i$, приводящее к соотношению (15), т. е. к кинетике кристаллизации, описываемой упрощенным уравнением (2) с $n = 0$, наступает на ранних стадиях протекания процесса кристаллизации. Таким образом, видно, что рост степени растяжения λ приводит к изменению формы кривой кинетики кристаллизации, описываемой уравнением (2) с $n = 2$ к кривой с $n = 0$ все на более ранних стадиях кристаллизации. Следует отметить, что такая кинетика кристаллизации сшитых полимеров в зависимости от степени растяжения и наблюдалась в эксперименте [4]. На рисунке приведена качественная картина изменения формы кинетической кривой кристаллизации сшитых полимеров с ростом степени растяжения. Температуры изотермической ламелярной (кривая 1) и фибриллярной (кривая 2) кристаллизаций подобраны таким образом, чтобы τ_k оказалось у них одинаковым (см. соотношение (15)); \dot{N} зависит от $\Delta T = T_{\text{пл}}^0 - T_k$, $T_{\text{пл}}^0$ растет с увеличением λ .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мандельберн Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л., 1966. 336 с.
2. Гаспарян Р. А., Гаспарян К. А., Баранов В. Г., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 2. С. 215.
3. Гаспарян Р. А., Гаспарян К. А., Мартынов М. А., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 391.
4. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. М., 1979. 573 с.

Санкт-Петербургский институт
машиностроения

Поступила в редакцию
10.01.92

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

R. A. Gasparyan, V. G. Baranov, M. A. Martynov,
S. Ya. Frenkel'

**STRAIN EFFECT ON KINETICS OF CRYSTALLIZATION
OF RANDOMLY CROSSLINKED POLYMERS**

S u m m a r y

An expression describing the kinetics of crystallization of crosslinked polymers for various degrees of stretching λ as a function of the reduced variable t/τ has been derived. For times of crystallization t satisfying the $t/\tau \geq 1$ condition this expression is shown to transit into the simplified Avrami equation with $n = 1$ corresponding to the 0-dimensional linear increase of the crystallite volume. In this case the τ value decreases with enhancing of the degree of stretching, and the transition to the Avrami equation with $n = 1$ is observed at earlier stages of crystallization well explaining the experimental crystallization isotherms for crosslinked polymers with increase of λ .