

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Г. БАРАНОВ, В. А. БОРОХОВСКИЙ, К. А. ГАСПАРЯН

**ОБОБЩЕННОЕ УРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ПОЛИМЕРОВ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 6 II 1975)

Процесс изотермической кристаллизации на разных стадиях может быть описан с помощью уравнения, содержащего в качестве основных параметров частоту зародышеобразования $\dot{N}$ и скорость роста G_i i -ой кристаллической плоскости. При этом доля вещества X , претерпевшего фазовый переход, определяется из уравнения

$$dX/(1-X) = w(t, \tau) \dot{N}(\tau) d\tau, \quad (1)$$

где $w(t, \tau)$ — масса к моменту t некоторого растущего центра, который возник в момент τ ($\tau \leq t$) и далее рос без ограничений.

Это уравнение для случая стационарной нуклеации, не зависящей от степени перехода и скорости линейного роста, было решено Аврами (¹), который получил широко известное уравнение

$$\ln(1-X) = Kt^n, \quad (2)$$

где $K = f\dot{N}\prod_i G_i$ — постоянная, зависящая только от температуры перехода; фактор f определяет геометрию растущего центра. Так называемая постоянная Аврами n для любого данного процесса должна быть целочисленной неизменной величиной (²), которая в зависимости от геометрии роста и типа зародышеобразования изменяется от 1 до 4. Справедливость этого уравнения доказана для самых различных процессов, определяемых появлением и развитием зародышей.

Использование соотношения (2) для описания кинетики кристаллизации полимеров показало его полное несоответствие эксперименту, поскольку процесс кристаллизации в полимерах очень быстро замедляется и всегда остается завершенным (ср. кривую 1 рис. 1 и экспериментальные точки). Существенно, что эта незавершенность обусловлена не столько кинетическими, сколько фундаментальными термодинамическими причинами, связанными с самой природой линейных полимеров. Манделькерн и др. (³) попытались провести формальный учет того обстоятельства, что в полимерах кристаллизация всегда остается незавершенной и получили совпадение теоретических кривых с экспериментом до нескольких больших степеней превращения (см. рис. 1, 2). Однако в этом случае процессы кристаллизации могут быть описаны по-прежнему только на самых ранних стадиях перехода, а величина n , определяемая из изотерм кристаллизации, как правило, нецелочисленна и не соответствует геометрии роста, наблюдаемой прямыми методами.

Это обстоятельство может быть объяснено, если мы примем во внимание цепочечное строение полимерных макромолекул и то, что в элементарных актах процесса кристаллизации принимают участие не макромолекулы в целом, а отдельные их части. Было показано, что частота нуклеации (⁴) и скорость роста (⁵) в случае полимеров являются функциями молекулярных характеристик полимера (молекулярный вес и гибкость) и степени перехода макромолекулы в кристаллическое состояние. Поэтому

му N и G_i необходимо считать функцией степени завершенности перехода X , которая в свою очередь зависит от длины цепочки L , степени ее свертутости β и параметра γ ($\beta = h/L$; $\gamma = b/l^*$, где h — расстояние между концами цепи, b — расстояние между складками складчатого кристалла высотой l^*).

На этом основании уравнение (1) переписывается в виде

$$\frac{dX}{K(X)(1-X)} = n(t-\tau)^{n-1} d\tau. \quad (3)$$

Для решения этого уравнения необходимо выбрать вид функции $K=K(X)$; в частности, при $K=\text{const}$ мы приходим к обычной формуле Аврами (2). Используя известное соотношение (6) для частоты зародышеобразования, величину K можно записать в следующем виде:

$$K = K_0 \exp \left[-\frac{\psi T_{\text{пл}}^m}{T(T_{\text{пл}} - T)^m} \right], \quad (4)$$

где $m=1$ или 2 , K_0 , ψ — постоянные, T — температура кристаллизации. Из работы (5) можно определить зависимость равновесной температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) от степени перехода

$$1/T_{\text{пл}} = A/(1-X)^2 + B/(1-X) + C, \quad (5)$$

где

$$A = \frac{3}{2} \frac{R}{\Delta H_0} (\beta - \gamma)^2; \quad B = \frac{3}{2} \frac{R}{\Delta H_0} \frac{b_0}{L};$$

$$C = \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} - \frac{3}{2} \frac{R}{\Delta H_0}.$$

Рис. 1. Изотерма кристаллизации линейного полиэтилена при 393° К. Цифры у кривых соответствуют уравнению Аврами (1), уравнению Манделькарна (2) и соотношению (7) данной работы (3)

Здесь R , ΔH_0 , $T_{\text{пл}}^0$ — термодинамические константы процесса (3), b_0 — длина мономерного звена. Таким образом, зависимость K от степени перехода будет следующей:

$$K(X) = K_0 \exp \left[-\frac{\psi}{T(1-CT)} \right] \times \\ \times \exp \left[-\frac{\psi}{T(1-CT)} \frac{[BT/(1-CT)](1-X) + AT/(1-CT)}{(1-X)^2 - [BT/(1-CT)](1-X) - AT/(1-CT)} \right]. \quad (6)$$

Несмотря на громоздкость выражения (6), которое получено без особой потери общности (при $m=1$), все параметры, входящие в него, могут быть определены из экспериментальных данных.

Решение дифференциального уравнения (3) с учетом формулы (6) можно довольно удовлетворительно аппроксимировать, при некоторых физически обоснованных допущениях, в удобном для анализа виде

$$(1-X) \left[1 - \frac{(1-\alpha_p)^2}{\alpha_p} \frac{X}{(1-X)^2} \right]^{1/2 \ln K} = \exp(-Kt^n). \quad (7)$$

Константы K и n , входящие в это уравнение, можно определить из приближения свободного роста, справедливого в начале процесса (3)

$$\ln X = \ln K + n \ln t.$$

Равновесная степень кристалличности α_p , зависящая от температуры кристаллизации, определяется из эксперимента по температурной зависимости степени кристалличности (3).

На рис. 1 представлена изотерма кристаллизации линейного полиэтилена «Lupolen 6000L» при 393° К. Кривая 3 построена по уравнению (7) при $n=4$. Эту же кривую можно обработать по уравнению (2) с учетом поправки, введенной Манделькерном (³) и при этом получается $n=2,5$.

Таким образом, показано, что при использовании обобщенного уравнения Аврами и разумном выборе вида функции $K=K(x)$ можно провести теоретическое рассмотрение кинетики кристаллизации полимеров с позиций термодинамической специфики зародышеобразования (⁴) и развития новой фазы (⁵) в макромолекулярных системах. При этом постоянная Аврами n сохраняет свой первоначальный физический смысл и остается целочисленной. Из рисунка видно также, что теоретическая кривая достаточно хорошо совпадает с экспериментальными данными на протяжении всего перехода. Вероятно, лучшего совпадения в принципе можно добиться при учете малых поправок, которыми мы пренебрегли при получении уравнения (7).

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
23 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ *M. Avrami*, J. Chem. Phys., v. 7, 1103 (1939); v. 8, 842 (1940); v. 9, 177 (1941).
² *Цацман*, Химия и технология полимеров, Сб. пер., № 5, 1966, стр. 3. ³ *Л. Манделькерн*, Кристаллизация полимеров, М.—Л., «Химия», 1966. ⁴ *В. Г. Баранов*, *В. С. Зурабян*, *С. Я. Френкель*, ФТТ, т. 13, 2336 (1971). ⁵ *Г. К. Ельяшевич*, *В. Г. Баранов*, *С. Я. Френкель*, ФТТ, т. 16, 2071 (1974). ⁶ *D. Turnbull*, *I. C. Fisher*, J. Chem. Phys., v. 17, 71 (1949).