

Гаспарян Роланд Абрамович, Гаспарян Оксана Роландовна, Машков Юрий Александрович

ПЛАВЛЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Адрес статьи: www.gramota.net/materials/1/2011/4/9.html

Статья опубликована в авторской редакции и отражает точку зрения автора(ов) по рассматриваемому вопросу.

Источник

Альманах современной науки и образования

Тамбов: Грамота, 2011. № 4 (47). С. 59-61. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: www.gramota.net/editions/1.html

Содержание данного номера журнала: www.gramota.net/materials/1/2011/4/

© Издательство "Грамота"

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: www.gramota.net

Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: almanac@gramota.net

МАТЕМАТИКА, ФИЗИКА, СТРОИТЕЛЬСТВО, АРХИТЕКТУРА, ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 541.64:536.7

Роланд Абрамович Гаспарян, Оксана Роландовна Гаспарян, Юрий Александрович Машков
Санкт-Петербургский институт машиностроения

ПЛАВЛЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ[©]

Роль макромолекулярных агрегатов в определении макроскопических свойств полимерных материалов настолько важна, что практически ни одна технологическая проблема не может быть полностью решена без привлечения современных физических теорий структурообразования. Проблема нахождения корреляций технология-структура-свойства в своем физическом аспекте заключается в изучении влияния как внешних условий, так и структуры расплава полимера на процесс перехода кристалл-расплав. При изучении процесса перехода кристалл-расплав важное значение имеет структура модифицированных полимеров. Очевидно, что кристаллическое состояние модифицированных полимеров будет существенно зависеть не только от состава, но и от способа модифицирования.

Из класса модифицированных полимеров в данной работе будут рассмотрены лишь те, которые могут быть отнесены к подклассу полимерных систем, содержащих структурные нерегулярности. Наличие в расплаве гибкоцепного полимера структурных нерегулярностей (сшивок и т.п.) приводит к тому, что в процессе кристаллизации возникают некристаллизующиеся области, средний линейный размер которых равен r . Эти области статистически разбросаны по всему объему полимера. Очевидно, как r , так и среднее расстояние между ближайшими нерегулярностями R_c (заметим, что $R_c \sim N_c^{-1/3}$; N_c - концентрация некристаллизующейся компоненты в изучаемом гибкоцепном полимере) будут влиять как на процесс кристаллизации [3], так и на процесс плавления.

Изучение кристаллического состояния полимеров, содержащих структурные нерегулярности (ПССН) методом рассеяния рентгеновских лучей под большими углами указывает, что рост концентрации нерегулярностей приводит к расширению рефлексов от различных кристаллических плоскостей. Это, по-видимому, связано с возникновением внутренних напряжений вокруг некристаллизующихся областей, приводящих к уменьшению размеров кристаллитов и препятствующих установлению как продольной, так и поперечной упорядоченности.

Выражение для температуры плавления полимеров получено с помощью двух методов: теории перколяции и термодинамического метода.

1. Теория перколяции

Рассмотрим процесс исчезновения дальнего кристаллического состояния в полимерах, содержащих структурные нерегулярности. Выделим вокруг каждой нерегулярности сферическую область радиуса R :

$$R = r/2 + l^*(T)/2, \quad (1)$$

где $l^*(T)$ - критический размер кристаллического зародыша при заданной температуре T .

Условие перекрытия сфер можно представить в следующем виде:

$$2R(T) = c/N_c^{1/3}, \quad (2)$$

где c - константа, определяющая островки некристаллизующихся кластеров.

Условие (2) позволяет определить при заданной концентрации нерегулярностей температуру исчезновения дальнего кристаллического порядка. Следует отметить, что вследствие статистического характера расположения нерегулярностей даже при $c < 1$ в системе будут существовать островки из перекрывающихся некристаллических сфер, пронизывающие весь образец. Таким образом, в системе содержащей нерегулярности присутствуют бесконечные некристаллизующиеся кластеры, препятствующие установлению дальнего кристаллического порядка. Критическая концентрация, необходимая для возникновения бесконечного некристаллизующегося кластера, препятствующего установлению дальнего кристаллического порядка, согласно теории перколяции определяется из условия [4]:

$$(4/3)N_c(2R)^3 = B_c \approx 2.7 \quad (3)$$

Если рассматривать процесс плавления как исчезновение в системе дальнего кристаллического порядка, то соотношение (1), совместно с условием (2), позволяет определить температуру плавления системы, содержащей структурные нерегулярности заданной концентрации. В соответствии с условием (2), константу c в выражении (1) следует положить равным приблизительно 0,86.

Подставляя выражение для толщины критического зародыша [2]

$$l^* = l_o^* = \frac{4 T_{nl}^0}{\Delta h(T_{nl}^0 - T)} \quad (4)$$

в условие (1) и, учитывая, что $c=0,86$, приходим к следующему соотношению

$$T_{nl} = T_{nl}^0 \left(1 - \frac{4 T_c^{N^{1/3}}}{\Delta h(0.86 - rN_c^{1/3})} \right) \quad (5)$$

Это соотношение описывает зависимость температуры плавления модифицированных полимеров, содержащих структурные нерегулярности, от концентрации данных нерегулярностей.

Так как изучение влияния скорости нагревания и условий кристаллизации на температуру плавления полимеров с использованием теории перколяции затруднительно, то обратимся к термодинамическому описанию процесса плавления.

2. Термодинамический метод

Термодинамический потенциал образования кристаллита в гибкоцепных полимерах, содержащих структурные нерегулярности, можно представить в виде

$$\Delta g = 2 T S + c \sqrt{Sl} - \Delta h(1 - T/T_{nl}^0)Sl - T \Delta S_e(T), \quad (6)$$

где T , σ – удельная торцевая и боковая поверхностные энергии; c – константа, определяемая формулой кристалла; T – температура плавления; Δh – удельная энтальпия; T_{nl}^0 – температура плавления идеального макроскопического кристалла; l – толщина кристаллита; S – площадь поперечного сечения кристаллита.

Будем считать, что температура $T(t)$, достигнутая в микрообласти к моменту времени t после начала процесса плавления, будет одинакова во всей микрообласти. Следовательно, в микрообласти будет выполняться равенство $\text{grad } T=0$. Тогда, кинетика релаксации конформационной энтропии $\Delta S_e(t)$ в процессе плавления будет определяться величиной потока I энтропии в микрообласть. Если время релаксации гибкоцепного полимера равно τ_k , то для потока энтропии записать выражение $I = \Delta S_e / \tau_k$. Тогда уравнение баланса [1] конформационной энтропии можно представить в виде $d\Delta S_e / dt = -\Delta S_e / \tau_k$. Решением этого уравнения будет функция $\Delta S_e(t) = \Delta S_{e0} \exp(-t/\tau_k)$.

Изменение конформационной энтропии ΔS_e аморфных участков цепей валентно связанных с кристаллитом в процессе плавления будет возрастать вследствие притока энтропии извне и будет описываться соотношением

$$T \Delta S_e = - \left(\frac{Sl}{L-l} \right) \exp(-t/\tau_k), \quad (7)$$

где τ_k определяется по формуле:

$$\tau_k = \frac{3k T(1 - rN_c^{1/3})}{2a(1 - rN_c^{1/3} - L^* N_c^{1/3})} \quad (8)$$

Если предположить, что разрушение кристаллического состояния протекает по торцевой поверхности ламели, то для определения температуры плавления будем исходить из условий

$$\Delta g = 0; \quad \partial \Delta g / \partial l = 0 \quad (9)$$

Подставляя выражение (6), с учетом соотношения (7) в условия фазового равновесия (9), приходим к следующему выражению

$$T_{nl}(t) = T_{nl}^0 \left\{ 1 - \frac{2 T}{L \Delta h} \left[1 + \sqrt{c/2} \exp(-t/\tau_k) \right]^2 \right\}, \quad (10)$$

описывающему кинетику плавления гибкоцепных полимеров, содержащих структурные нерегулярности. Напомним, что суммарная толщина кристаллита и прилегающей к нему аморфной прослойки L в конечном закристаллизованном образце соответствует большому периоду L^* и равна

$$L^* = \frac{l_o^*(1 - rN_c^{1/3})}{2(1 - rN_c^{1/3}) + l_o^* N_c^{1/3}}, \quad (11)$$

где

$$o = l_k / L^* = 1 / \left[1 + \sqrt{\frac{3k T_c (1 - rN_c^{1/3})}{4 T_c^{a(1 - rN_c^{1/3})} - l_o^* N_c^{1/3} / 2}} \right] \quad (12)$$

Выражение (10), с помощью соотношений (11) и (12), приводится к виду

$$T_{пл} = \frac{1}{2} \left[T_{пл}^0 \left(2 - 1 - \frac{4 T_c^{N_c^{1/3}} T_{пл}^0}{2 \Delta h (1 - rN_c^{1/3})} \right) + T_k \right], \quad (13)$$

где

$$(t) = \left[o + (1 - o) \exp(-t / k) \right]^{-2} \quad (14)$$

При высоких скоростях нагревания, когда выполняется условие $t / k \ll 1$ из уравнения (14) следует, что $= 1$. В этом случае температура плавления полимеров, содержащих структурные нерегулярности, описывается соотношением

$$T_{пл} = \frac{1}{2} \left[T_{пл}^0 \left(1 - \frac{4 T_c^{N_c^{1/3}} T_{пл}^0}{2 \Delta h (1 - rN_c^{1/3})} \right) + T_k \right] \quad (15)$$

В случае бесконечно малых скоростей нагревания, когда выполняется условие $t / k \ll 1$, из соотношения (14) следует, что $= 1 / 2$. Тогда уравнение (13) примет вид

$$T_{пл} = \frac{1}{2} \left[T_{пл}^0 \left(2 - \frac{2}{o} + \frac{2 T_k}{o} \right) + \frac{4 T_c^{N_c^{1/3}} T_{пл}^0}{2 \Delta h (1 - rN_c^{1/3})} + T_k \right] \quad (16)$$

Видно, что выражения (13), (15) и (16) дают такую же зависимость температуры плавления $T_{пл}$ от концентрации некристаллизующейся компоненты N_c , что и уравнение (5), которое вытекает из теории перколяции.

Список литературы

1. Базаров И. П. Термодинамика. М.: Наука, 1983.
2. Гаспарян Р. А., Гаспарян О. Р., Мартынов М. А. Кристаллизация и плавление полимеров: уч. пособие. СПб.: Изд-во ПИМаш, 2009.
3. Гаспарян Р. А., Мовсисян К. А. Термокинетика кристаллизации модифицированных полимеров // Известия НАН Армении. Физика. 2006. Т. 39. № 4. С. 270-277.
4. Эфрос А. А. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982.

УДК 621.398

Олег Анатольевич Дмитриев, Айрат Сабитович Хабиров
Уфимский государственный авиационный технический университет

СИСТЕМА GSM-МОНИТОРИНГА СТАНЦИЙ ЭЛЕКТРОХИМЗАЩИТЫ[©]

Введение. Для предотвращения коррозии трубопроводов и других металлических конструкций, находящихся в земле, давно применяют так называемую электрохимическую защиту. При такой защите предполагается наличие расположенных вдоль трубопровода большого количества катодных станций, поддерживающих необходимые уровни защитных токов [1]. Схема работы станции катодной защиты (СКЗ) показана на Рис. 1 (КП - контрольный пункт, ЭС - электрод сравнения). Автоматический контроль качества электрохимзащиты и состояния самих станций является актуальной задачей, не решенной до настоящего времени. Большое количество подконтрольных станций и удаленность их друг от друга делают невозможным использование для этого проводных каналов связи.