

**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»**

На правах рукописи

Абдуллин Альберт Радикович

**ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ КОВАЛЕНТНОЙ СШИВКИ НА КИНЕТИКУ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И НУКЛЕАЦИИ РЯДА ПОЛИМЕРОВ ПО ДАННЫМ
БЫСТРОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Седов Игорь Алексеевич

Казань – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
ГЛАВА 1. КОВАЛЕНТНО СШИТЫЕ ПОЛИМЕРЫ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ СШИВКИ.	12
1.1 Характерные особенности сшитых полимеров	12
1.2 Методы получения сшитых полимеров.....	15
1.2.1 Химические методы (вулканизация).....	15
1.2.2 Метод свободно-радикальной пероксидной сшивки	19
1.2.3 Трехмерная поликонденсация	22
1.2.4 Радиационные методы.....	27
1.2.4.1 Метод фотохимической сшивки.....	28
1.2.4.2 Метод электронно-лучевой обработки	30
1.3 Методы определения плотности сшивки	33
1.3.1 Прямые методы определения плотности сшивки.....	34
1.3.1.1 Метод равновесного набухания. Уравнение Флори-Ренера.....	34
1.3.1.2 Метод динамического механического анализа. Уравнение Муни-Ривлина	37
1.3.1.3 Анализ интегральных интенсивностей пиков в спектрах ЯМР	39
1.3.2 Косвенные методы определения плотности сшивки	41
1.3.2.1 Методы на основе ЯМР-спектроскопии.....	41
1.3.2.2 Использование данных ИК-спектроскопии	43
1.3.2.3 Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)	44
1.3.2.4 Прочие косвенные методы.....	46
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ.....	48
2.1 Экспериментальные методы изучения кинетики кристаллизации.....	48
2.1.1 Дилатометрический метод.....	48
2.1.2 ИК-спектральный анализ	52
2.1.3 Метод оптической поляризационной микроскопии.....	53
2.1.4 Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)	55

2.1.4.1	Метод быстрой сканирующей калориметрии (БСК).....	59
2.2	Кинетика кристаллизации и нуклеации сшитых полимеров.....	61
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....		65
ГЛАВА 3. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....		65
3.1	Получение сшитых полимеров.....	65
3.1.1	Получение сшитого поликапролактона (PCL).....	65
3.1.2	Получение сшитого полибутилентерефталата (PBT)	65
3.1.3	Получение сшитого полиамида-12 (РА-12)	68
3.2	Методы исследования полимеров.....	69
3.2.1	Метод равновесного набухания.....	69
3.2.2	Анализ гель-фракции.....	70
3.2.3	¹ Н ЯМР спектроскопия.....	70
3.2.4	Инфракрасная спектроскопия.....	71
3.2.5	Атомно-силовая микроскопия (АСМ)	72
3.2.6	Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	72
3.2.7	Быстрая сканирующая калориметрия	74
3.2.7.1	Неизотермические эксперименты	76
3.2.7.2	Изотермические эксперименты	77
3.2.8	Оптическая поляризационная микроскопия	78
3.2.9	Рентгеновская порошковая дифрактометрия.....	79
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ		80
ГЛАВА 4. КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И НУКЛЕАЦИИ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ		80
4.1	Кинетика кристаллизации и нуклеации сшитого PCL.....	80
4.1.1	Характеристика полученных образцов.....	80
4.1.1.1	Определение плотности сшивки методом равновесного набухания. 80	
4.1.1.2	Исследование теплофизических характеристик методом классической ДСК.....	80
4.1.2	Изучение кинетики неизотермической кристаллизации сшитого PCL методом классической ДСК.....	83

4.1.3	Изучение кинетики неизотермической кристаллизации сшитого PCL методом БСК	86
4.1.4	Изучение кинетики изотермической кристаллизации сшитого PCL методом БСК	91
4.2	Кинетика кристаллизации и нуклеации сшитого PBT	102
4.2.1	Характеристика полученных образцов.....	102
4.2.1.1	Определение плотности сшивки методом ^1H ЯМР спектроскопии	102
4.2.1.2	Исследование теплофизических характеристик методом классической ДСК.....	105
4.2.1.3	Анализ степени кристалличности методом ИК-спектроскопии	108
4.2.2	Изучение кинетики неизотермической кристаллизации сшитого PBT методом классической ДСК.....	115
4.2.3	Изучение кинетики неизотермической кристаллизации сшитого PBT методом БСК	119
4.2.3.1	Реорганизация кристаллов PBT в ходе нагревания.....	128
4.2.3.2	Исследование кристаллизации методом оптической поляризационной микроскопии	131
4.3	Кинетика кристаллизации и нуклеации сшитого PA-12.....	133
4.3.1	Характеристика полученных образцов.....	133
4.3.1.1	Анализ содержания гель-фракции	133
4.3.1.2	Определение плотности сшивки методом равновесного набухания	136
4.3.1.3	Исследование теплофизических характеристик методом классической ДСК.....	137
4.3.1.4	Анализ размера кристаллитов методом рентгеновской порошковой дифракции.....	140
4.3.2	Изучение кинетики неизотермической кристаллизации сшитого PA-12 методом классической ДСК.....	142
4.3.3	Изучение кинетики неизотермической кристаллизации сшитого PA-12 методом БСК	146

4.3.4	Изучение кинетики изотермической кристаллизации сшитого РА-12 методом БСК	151
4.4	Теоретический анализ.....	162
4.4.1	Интерпретация на основе классической теории нуклеации.....	163
4.4.2	Анализ возможности включения сшивок в кристаллическую фазу полимеров	170
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	174
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	176

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Сшитые полимеры – разновидность полимеров, имеющих поперечные химические связи (сшивки) между полимерными цепями. Появление сшивок в структуре приводит к изменению механических свойств полимеров, что стало впервые известно человечеству почти два века назад благодаря открытию вулканизации резины. В настоящее время сшитые полимеры используются при изготовлении автомобильных шин и запчастей, кабельной изоляции, трубопроводов, строительных материалов, а также медицинских изделий. Известно, что сшивка приводит к существенному повышению механической прочности и твердости полимерных материалов, а также к повышению их стойкости к химическому воздействию. Было обнаружено, что сшитые полимеры склонны к проявлению эффекта памяти формы – способности запоминать форму изделия и восстанавливать ее под воздействием изменений внешних условий (температуры, рН среды и др.). Все эти свойства позволяют найти множество различных применений для сшитых полимеров.

Свойства полимеров во многом определяются не только структурой их отдельных цепей, но также организацией на более высоких уровнях. Важнейшим примером самоорганизации макромолекул полимеров является кристаллизация – фазовый переход от разупорядоченного (аморфного) состояния в упорядоченное (кристаллическое). Процесс кристаллизации протекает через стадии образования центров кристаллизации (нуклеация) и роста кристаллов. Влияние различных факторов на каждую из этих стадий может отличаться и должно рассматриваться отдельно.

Кристаллизация протекает в диапазоне между температурами плавления и стеклования полимера. При этом и нуклеация, и рост кристаллов имеют конечные скорости и могут быть частично или полностью подавлены путем быстрого охлаждения (закалки). По этой причине условия температурной обработки полимерных материалов играют очень важную роль, поскольку влияют на характеристики конечных изделий. Для правильного выбора параметров температурных программ необходимо руководствоваться данными о кинетике

кристаллизации и нуклеации, а также иметь представление о том, как изменение структуры полимера повлияет на эти процессы.

Таким образом, учитывая широкое применение сшитых полимеров, а также перспективы создания новых умных материалов на их основе, исследования кинетики кристаллизации и нуклеации сшитых полимеров являются актуальными.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время для достаточно широкого круга полимеров изучено влияние молекулярной массы, нуклеирующих добавок и концентрации стереоизомерных звеньев на кинетику кристаллизации и нуклеации. Однако вопрос о влиянии на эти процессы плотности сшивки остается сравнительно малоизученным, по меньшей мере в случае полимеров с высокой скоростью кристаллизации. Существует распространенное представление о том, что увеличение плотности сшивки приводит к замедлению кристаллизации. Тем не менее, экспериментальные кинетические данные получены лишь для медленно кристаллизующихся сшитых полимеров, прежде всего в узком температурном диапазоне вблизи температуры плавления. Классические экспериментальные методы дилатометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, оптической поляризационной микроскопии не позволяют изучать такие быстрые процессы, как нуклеация и кристаллизация в условиях глубокого переохлаждения. Для этого необходим доступ к высоким и инструментально контролируемым скоростям нагревания и охлаждения образца, а также малое время температурного отклика прибора, что реализуемо лишь в методах на микрочипах.

Целью работы является установление закономерностей влияния плотности сшивки на кинетику быстрых процессов кристаллизации и нуклеации полимеров. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. получение серий образцов сшитых полимеров различной природы – поликапролактона, полибутилентерефталата и полиамида-12 – с использованием различных методов сшивки и характеристика плотности сшивки;

2. определение кинетических параметров неизотермической кристаллизации полученных образцов сшитых полимеров и изучение влияния на них плотности сшивки с использованием методов быстрой и классической дифференциальной сканирующей калориметрии;
3. определение кинетических параметров кристаллизации и нуклеации образцов сшитых полимеров в изотермических условиях и изучение влияния на них плотности сшивки;
4. исследование влияния плотности сшивки на вид температурных зависимостей скорости кристаллизации и нуклеации;
5. анализ возможности участия ковалентных сшивок в образовании кристаллической фазы полимеров.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Впервые экспериментально изучена кинетика кристаллизации и нуклеации быстро кристаллизующихся сшитых полимеров. Экспериментально определены их критические скорости охлаждения, а также значения полупериода кристаллизации во всем температурном диапазоне кристаллизации и полупериода нуклеации, изучена зависимость этих величин от плотности сшивки.

Показано, что с ростом плотности сшивки процессы кристаллизации и нуклеации во всех изученных случаях замедляются, а значения температур максимумов скорости кристаллизации и нуклеации остаются неизменными.

Установлено, что узлы сшивок поликапролактона, полибутилентерефталата и полиамида-12 могут участвовать в образовании кристаллитов.

Продемонстрировано, что метод быстрой сканирующей калориметрии может быть использован для оценки плотности сшивки полимеров.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в установлении связи между плотностью сшивки и кинетическими параметрами кристаллизации и нуклеации ряда сшитых полимеров – поликапролактона, полибутилентерефталата и полиамида-12 – в изотермических и неизотермических условиях. Полученные данные позволят расширить и скорректировать теоретические представления о процессе кристаллизации сшитых полимеров, а

также могут быть использованы для оптимизации температурных программ технологических процессов на стадии пост-обработки сшитых полимеров.

Положения, выносимые на защиту:

Увеличение плотности сшивки поликапролактона, полибутилентерефталата и полиамида-12 приводит к монотонному замедлению общей скорости кристаллизации во всем температурном диапазоне.

Увеличение плотности сшивки приводит к монотонному замедлению нуклеации во всем изученном температурном диапазоне.

Положение температурных максимумов скоростей кристаллизации и нуклеации не зависит от плотности сшивки.

Поперечные ковалентные связи (сшивки) могут быть включены в кристаллическую фазу сшитых полимеров.

Личный вклад автора. Автором получены экспериментальные данные, представленные в работе, выполнен анализ литературных источников, произведена математическая обработка экспериментальных данных, произведен анализ и обобщение полученных результатов, проведена подготовка материалов к публикации.

Достоверность результатов обусловлена большим объемом полученных экспериментальных данных для серий полимеров различной природы, применением современных методов исследования с использованием прецизионного оборудования, согласованностью результатов с имеющимися литературными данными и их интерпретацией на основе современных теоретических представлений.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на XXIII и XXIV Международной конференции по химической термодинамике в России (Казань, 2022 и Иваново, 2024), XXVI международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (Москва, 2019), XI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Иваново, 2021), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург,

2019), XVIII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Эльбрус, 2022), Всероссийской научной конференции «IV Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2022), II Конференции журнала термического анализа и калориметрии (Будапешт, 2019), III Международном семинаре современной калориметрии (Казань, 2019).

Публикации. Основные результаты диссертационного исследования изложены в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в WoS и Scopus, 1 патенте на изобретение Российской Федерации, а также в 10 тезисах докладов на международных и российских научных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, заключения, списка использованной литературы, состоящего из 320 ссылок. Работа изложена на 209 страницах, содержит 24 таблицы и 87 рисунков.

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, при поддержке программы Министерства науки и высшего образования Российской Федерации «Содействие занятости выпускников 2020 года на научно-исследовательские позиции в образовательные организации высшего образования и научные организации», а также гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №14.Y26.31.0019.

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю д.х.н., в.н.с. Седову Игорю Алексеевичу за руководство и поддержку на всех этапах работы, а также к.х.н., доценту Мухаметзянову Тимуру Анваровичу за помощь в освоении метода быстрой сканирующей калориметрии и большой вклад в работу. Автор благодарит сотрудников кафедры физической химии Химического института им. А. М. Бутлерова КФУ к.х.н. Магсумова Тимура Ильнуровича, к.ф.-м.н. Климовицкого Александра Евгеньевича и д.х.н. Зиганшина Марата

Ахмедовича, а также студентов Егора Яркого, Динару Закирову и Владислава Шаховского за помощь при выполнении экспериментальной части работы. Автор признателен своим соавторам из университета г. Росток, Германия – профессору Кристофу Шику и профессору Юрну Шмельцеру. Также автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории биофизической химии наносистем Казанского института биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН и ее руководителю д.х.н. Юрию Федоровичу Зуеву, в.н.с. лаборатории дифракционных методов исследований ИОФХ КазНЦ РАН д.х.н. Айдару Тимергалиевичу Губайдуллину и сотрудникам лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ (г. Дубна).

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Глава 1. Ковалентно сшитые полимеры. Общая характеристика, методы получения и определения степени сшивки.

Настоящая глава посвящена обзору накопленной в литературе информации об объектах диссертационного исследования – сшитых полимерах. В первом разделе главы приводится их общая характеристика, вводятся ключевые понятия. Во втором разделе большое внимание уделено основным методам получения сшитых полимеров. Третий раздел содержит описание наиболее известных методов определения плотности сшивки. В заключении главы на основании проведенного анализа сформулированы цели и задачи работы, обоснован выбор методов исследования.

1.1 Характерные особенности сшитых полимеров

Сшитые полимеры – особый класс высокомолекулярных соединений, представители которого отличаются сложной структурой благодаря наличию между линейными полимерными макроцепями поперечных связей, формирующих единую трехмерную сетку. По этой причине представителей этого класса также называют сетчатыми или трехмерными полимерами [1].

Природа сетки в структуре сшитых полимеров может быть различной: химической (ковалентные связи), физической (межмолекулярные взаимодействия) и топологической (запутывание полимерных цепей). Кроме того, не исключено наличие в структуре различных по природе сшивок одновременно, с преобладанием того или иного вида. В сравнении с физическими химические сшивки являются более устойчивыми, а их образование легче контролируется в ходе получения полимера и носит менее случайный характер, чем образование запутываний и зацеплений полимерных цепей. В настоящей работе мы рассматриваем только химически сшитые полимеры с ковалентными связями (сшивками) между цепями.

Наличие дополнительных поперечных связей в структуре сшитых полимеров обуславливает ряд характерных свойств, отличающих их от линейных аналогов. Во-первых, сшитые полимеры теряют способность к полному растворению: при их помещении в растворитель наблюдается лишь набухание с образованием геля. Во-вторых, сшитые полимеры не становятся текучими при нагревании вследствие того, что перемещение макромолекул затрудняется сшивками [1–3]. Отсюда следует способность сшитых полимеров сохранять форму при плавлении, а также устойчивость к необратимым деформациям (течению) при механических нагрузках. В-третьих, помимо вышеописанных признаков, по сравнению с линейными полимерами сшитые имеют меньшую степень кристалличности (вплоть до полной ее потери), т.к. содержат в своей структуре нерегулярные фрагменты [4, 5]. Несмотря на это, сшивка приводит к существенному повышению механической прочности и твердости полимерных материалов, что успешно используется в повседневной практике (отверждение смолы, дубление кожи, вулканизация каучука) [1]. Кроме того, сшитые биоразлагаемые полимеры обладают меньшей скоростью биodeградации [6–8], что открывает потенциал их использования при создании систем доставки лекарственных средств с пролонгированным терапевтическим действием. Наконец, не меньшего внимания заслуживает эффект памяти формы, характерный для многих сшитых полимеров. Суть этого эффекта заключается в восстановлении формы материала под действием нагревания (света, кислотности среды, электрических сил) после предварительной деформации, а его механизм обусловлен микрофазной структурой материала, состоящей из так называемых жесткой и мягкой фаз [9, 10].

Механические и некоторые другие свойства сшитых полимеров напрямую зависят от густоты пространственной сетки сшивок. Ее обычно характеризуют средним количеством поперечных связей между цепями в единице объема полимера, которая имеет размерность моль/м³. Эта величина в разных литературных источниках именуется как плотность сшивки либо концентрация сшивок [11–13]. Она рекомендована для использования ИЮПАК [14] и применяется в настоящей работе. Густоту поперечных связей также может

характеризовать степень сшивки, выражаемая как доля участвующих в сшивках мономерных звеньев полимера [2], либо средняя величина молекулярной массы отрезка цепи, заключенного между двумя узлами сшивок (M_c) [12]. Все приведенные выше величины служат для количественной оценки одного и того же структурного параметра сшитого полимера и коррелируют между собой, поэтому принципиальных различий при использовании той или иной характеристики на качественном уровне нет.

Вышеуказанные особенности, такие как невозможность перевода в растворимую форму, а также невозможность формования, создают значительные трудности при получении и исследовании сшитых полимеров. Оба этих аспекта будут рассмотрены в следующих разделах.

1.2 Методы получения сшитых полимеров

Для проведения диссертационного исследования первостепенной задачей являлось получение объектов – сшитых полимеров с различной плотностью сшивки. На современном рынке представлено широкое многообразие линейных полимеров с различной молекулярной массой. В свою очередь, коммерческая доступность сшитых полимеров резко ограничена. Вследствие невозможности формования сшитых полимеров их доступность на рынке ограничивается лишь готовыми изделиями. Значение плотности сшивки в них обычно фиксировано, в то время как для выполнения настоящего исследования требовалось варьирование этого параметра для серии образцов. Поэтому объекты исследования было необходимо подготовить самостоятельно.

В настоящем разделе рассмотрены известные в литературных источниках методы и подходы для получения сшитых полимеров. Сначала описан наиболее традиционный химический метод сшивки – вулканизация, далее отдельное внимание уделено свободно-радикальной пероксидной сшивке, рассмотрена трехмерная поликонденсация в присутствии полифункционального мономера и в завершение – группа радиационных методов, различающихся по природе используемого облучения.

1.2.1 Химические методы (вулканизация)

Первой и наиболее известной мировому обществу промышленной технологией получения сшитых полимеров является вулканизация натурального каучука (1839 г.) [15, 16]. Образование поперечных связей при вулканизации достигается за счет дециклизации ромбической серы (S_8) при повышенной температуре (140 °C) и дальнейшей реакции цепочек серы с ненасыщенными связями углерод-углерод [1] (Рисунок 1.1). Несмотря на то, что с момента появления технологии прошло более полутора столетий, механизм вулканизации до сих пор остается до конца не выясненным вследствие сложности протекающих процессов [16, 17].

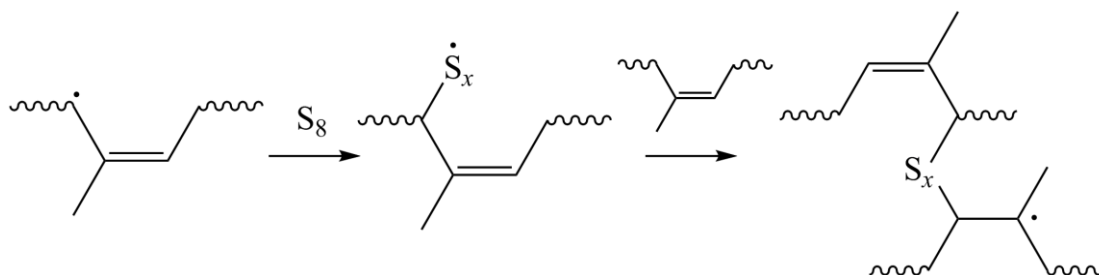


Рисунок 1.1 – Предполагаемая схема вулканизации изопрена в присутствии серы по радикальному механизму [16].

Свойства вулканизатов определяются не только массовой долей серы в исходной смеси, но также и длиной серной сшивки. Она составляет от одного до восьми атомов, контролируется на практике путем подбора соотношения сера/ускоритель вулканизации и в конечном счете влияет на термостойкость и механическую прочность [18, 19]. Ускорители вулканизации используются в подавляющем большинстве случаев, т.к. скорость процесса относительно низкая в случае сшивки натурального каучука и тем более в случае синтетического (вулканизацию которого не проводят в отсутствие ускорителей) [20]. Они позволяют сократить время технологического процесса, проводить сшивку при более низкой температуре во избежание деградации полимера, а также снизить необходимую концентрацию серы и улучшить стойкость к старению образующихся вулканизатов. Основные проблемы эксплуатации серных вулканизатов заключаются в их термическом и окислительном старении, а также в токсичности выделяющихся со временем ускорителей, активаторов и серы [15, 20].

Со временем идея серной вулканизации нашла свое отражение в попытках улучшить свойства других линейных полимеров. Термин “вулканизация” приобрел более общий смысл, зачастую обозначая процесс сшивки линейных полимеров под действием любых сшивающих агентов [21]. Так, был разработан силановый способ сшивки [22, 23]. Он применяется в основном для сшивки полиолефинов, в частности полиэтилена, и состоит из двух стадий: внедрение органосилановых молекул в структуру полимера под действием радикального инициатора и последующая конденсация силановых боковых групп в присутствии воды и катализатора. В конечном счете образуются мостики $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ (рисунок 1.2).

Стоит отметить, что значение энергии связи Si–O–Si выше, чем связи C–C (779 и 628 кДж/моль соответственно [23]). По этой причине полиэтилен, сшитый силановым способом, обладает большой механической прочностью и применяется при изготовлении трубопроводов, а также в качестве изоляционного материала в кабельной промышленности.

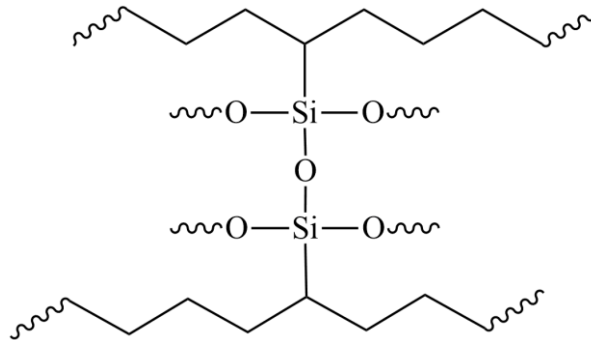


Рисунок 1.2 – Структурная формула фрагмента силаносшитого полиолефина.

Для получения силиконовой резины в последнее время активно применяется вулканизация за счет реакции гидросилилирования в присутствии платиновых катализаторов (рисунок 1.3) [24]. В ходе реакции присоединения гидридные фрагменты силоксановой цепи реагируют с виниловыми. В результате, в противоположность рассмотренному выше случаю, силоксановые цепи сшиваются углеродными мостиками. Преимуществами такой аддитивной вулканизации являются высокая скорость реакции, а также отсутствие побочных продуктов. Однако необходимость использования платиновых катализаторов существенно увеличивает затраты производства.

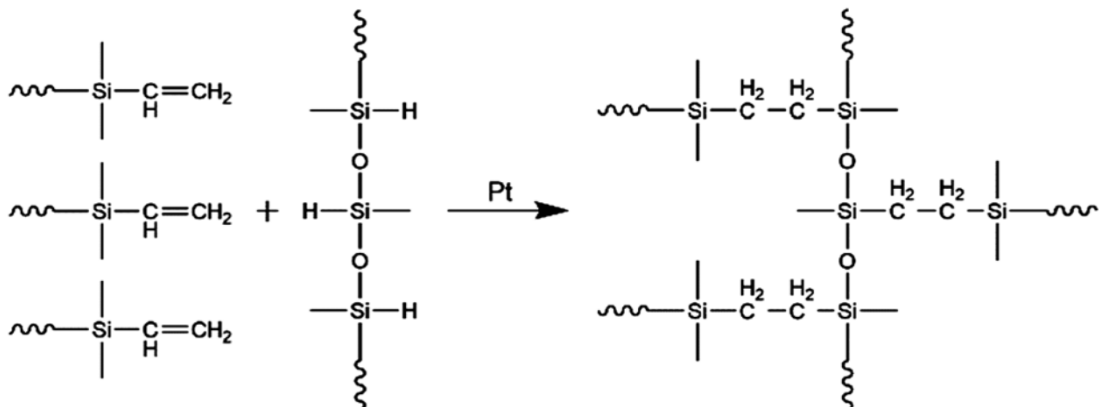


Рисунок 1.3 – Схема гидросилилирования силиконовых каучуков. Рисунок взят из работы [24].

Несмотря на сходство структур изопреновых и хлоропреновых каучуков, для вулканизации последних в качестве сшивающих агентов чаще всего используют не серу, а оксиды металлов, например, оксид цинка или магния (рисунок 1.4) [15, 25–27]. Это обусловлено более высокой скоростью вулканизации. Оксиды цинка и магния связывают выделяющийся хлороводород, что приводит к образованию эфирных сшивок $-C-O-C-$. Для ускорения вулканизации хлоропренов используются бифункциональные нуклеофилы: тиомочевины, дитиокарбаматы, тиурамы, пиперазин, пирокатехин [26–29] и др. Среди них наиболее распространенным ускорителем является этилентиомочевина. Согласно недавно предложенному механизму, ее использование в сочетании с оксидом цинка приводит к образованию тиоэфирного мостика $-C-S-C-$. Однако в последние годы идет поиск новых аналогов-ускорителей, не уступающих по эффективности, т.к. было обнаружено, что этилентиомочевина обладает канцерогенным и репротоксичным действием [29, 30].

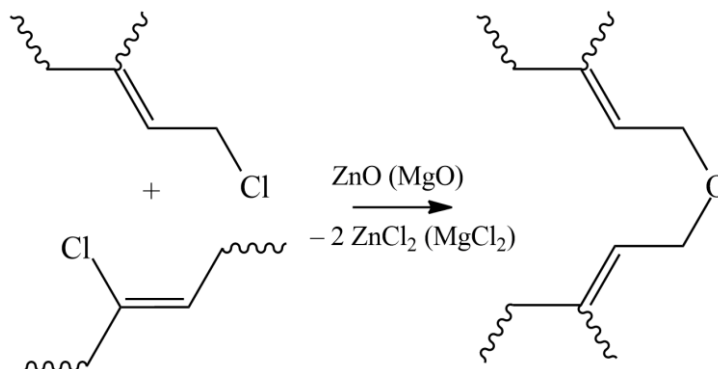


Рисунок 1.4 – Схема вулканизации хлоропренового каучука в присутствии оксидов металлов [15].

Помимо всех вышеперечисленных вариантов вулканизации линейных полимеров существуют и многие другие, например, вулканизация фенолформальдегидными смолами, диизоцианатами, производными малеиновой кислоты, а также сшивание формальдегидом белков и синтетических полиамидов [15, 16]. Однако их подробное рассмотрение выходит за рамки настоящего обзора. Обобщая вышеизложенное и основываясь на изученных литературных данных, можно заключить, что процессы вулканизации активно используются в настоящее

время для производства в промышленных масштабах широкого спектра полимерных материалов. В большинстве случаев вулканизация предпочтительна для сшивки ненасыщенных линейных полимеров, когда сшивающий агент участвует в образовании поперечных связей и не происходит выделения побочных низкомолекулярных продуктов. За счет многообразия доступных сшивающих агентов и различий в их химической природе представляется возможным контролировать свойства получаемых материалов, решая проблемы с низкой прочностью и эластичностью, а также подавлять процессы теплового старения. В то же время многокомпонентность вулканизирующих систем, включающих различные ускорители, активаторы, антиоксиданты и иные добавки, а также недостаточное понимание механизмов усложняют задачу по поиску и подбору оптимальных методик [17]. Кроме того, как было отмечено выше, использование некоторых сшивающих агентов и ускорителей может наносить вред окружающей среде и человеку в ходе эксплуатации изделий.

1.2.2 Метод свободно-радикальной пероксидной сшивки

Среди рассматриваемых нами вариантов получения сшитых полимеров отдельное внимание стоит уделить пероксидной сшивке по свободно-радикальному механизму. Данный способ был открыт русским ученым-химиком И.И. Остромысленским в 1915 году [15, 20]. Он первым предложил использовать перекись бензоила, однако эта идея получила свое практическое распространение лишь спустя несколько десятилетий с развитием полимерной промышленности и открытием других представителей класса органических пероксидов, таких как перекись дикумила и ди-*трет*-бутилпероксид.

Механизм действия органических перекисей основан на их термическом разложении по гомолитическому механизму с образованием свободных радикалов $RO\cdot$ (рисунок 1.5а) [2, 11, 15, 16, 20]. Свободные радикалы склонны к отщеплению наиболее подвижного атома водорода от полимерных молекул, с образованием макрорадикалов (рисунок 1.5б), после чего происходит рекомбинация макрорадикалов с образованием поперечных C–C связей (рисунок 1.5в).

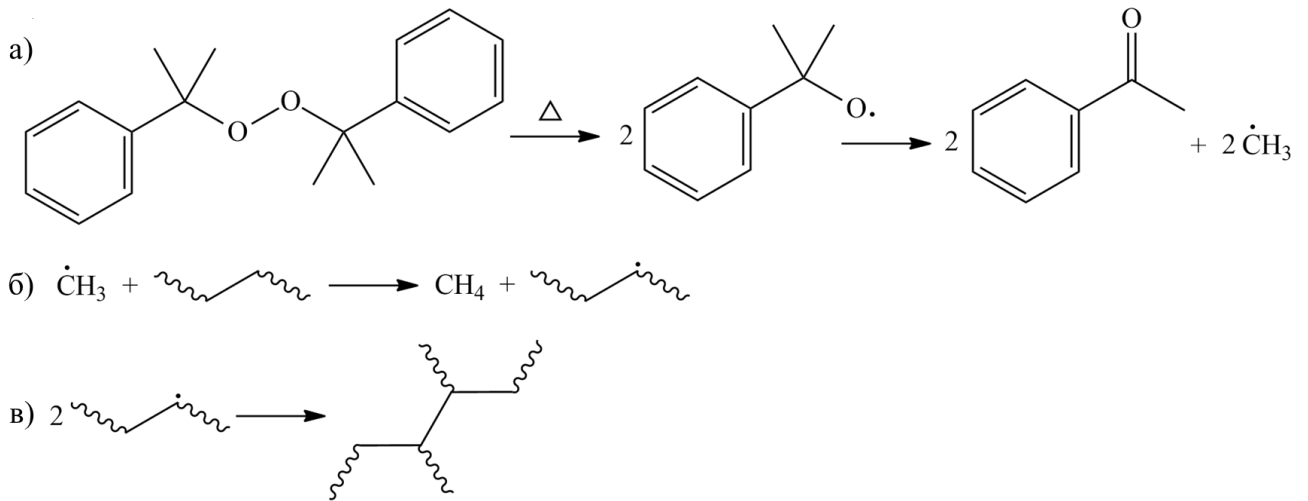


Рисунок 1.5 – Схема сшивки полиэтилена перекисью дикумила [16]: а) инициирование; б) передача цепи на полиэтилен; в) рекомбинация с образованием сшивки.

Действие свободных радикалов может приводить не только к сшивке, но также и к деструкции полимерной цепи, что существенным образом проявляется в случае полимеров, имеющих в структуре третичный атом углерода (полипропилен, полиизобутилен и др.) (Рисунок 1.6) [20, 31].

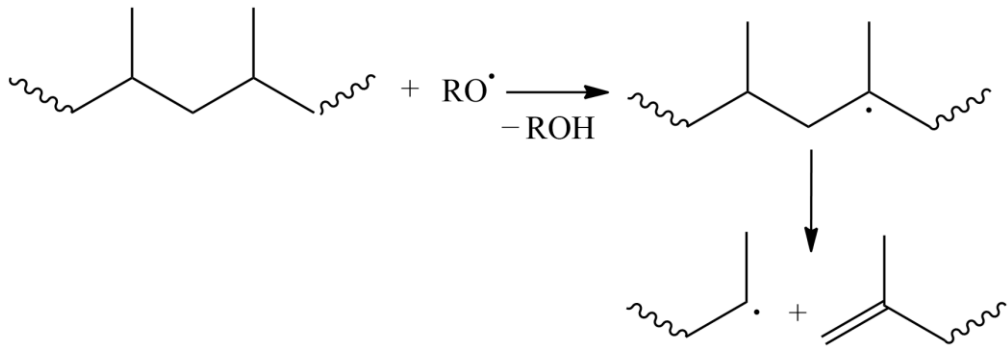


Рисунок 1.6 – Схема деструкции цепи полипропилена под действием свободных радикалов [31].

Скорость пероксидной сшивки главным образом регулируется скоростью разложения перекиси и выбором температуры процесса [20]. Подбор перекиси производится на основании данных о кинетике ее разложения (полупериоде разложения) при фиксированной температуре. Главное требование при подборе – диапазон температур, соответствующий наиболее активному разложению перекиси, должен превышать или быть сопоставимым с температурой плавления

полимера. Это необходимо во избежание подвулканизации (скорчинга) – процесса преждевременной вулканизации, негативно влияющего на свойства конечного продукта. По этой причине затруднительно и нецелесообразно проводить пероксидную сшивку тугоплавких полимеров, например, полиамидов или полибутилентерефталата [32].

По сравнению с традиционной вулканизацией в варианте пероксидной сшивки нет необходимости использовать ускорители, однако на практике используют добавки, подавляющие нежелательную подвулканизацию при низких температурах, например фталевый ангидрид и N-нитрозодифениламин [15]. Помимо этого, широко распространена практика использования различных полифункциональных мономеров в качестве добавок-коагентов сшивки, среди них диметакрилат этиленгликоля (EGDMA), триметакрилат триметилпропана (ТМРТМА), триаллилцианурат (ТАС) и триаллилизотиоцианурат (ТАИС) (рисунок 1.7) [20, 31]. Встраиваясь в структуру полимера, они повышают выход реакции и положительно влияют на термостойкость и механические характеристики.

Технологический процесс пероксидной сшивки состоит из экструзии предварительно расплавленного полимера и компонентов и дальнейшей длительной термической обработки с использованием специального оборудования. При этом часть пероксида начинает разлагаться при перемешивании компонентов в полимерном расплаве и экструзии. В лабораторных условиях для достижения более однородного распределения перекисей и равномерной сшивки в некоторых случаях на стадии приготовления смеси используют органические растворители с последующим их удалением [33]. В тех же целях было предложено использовать нагревание смеси микроволновым излучением [34]. Продукты разложения пероксидов в большинстве случаев летучи, однако это способствует образованию пор в материале, что не всегда благоприятно [15].

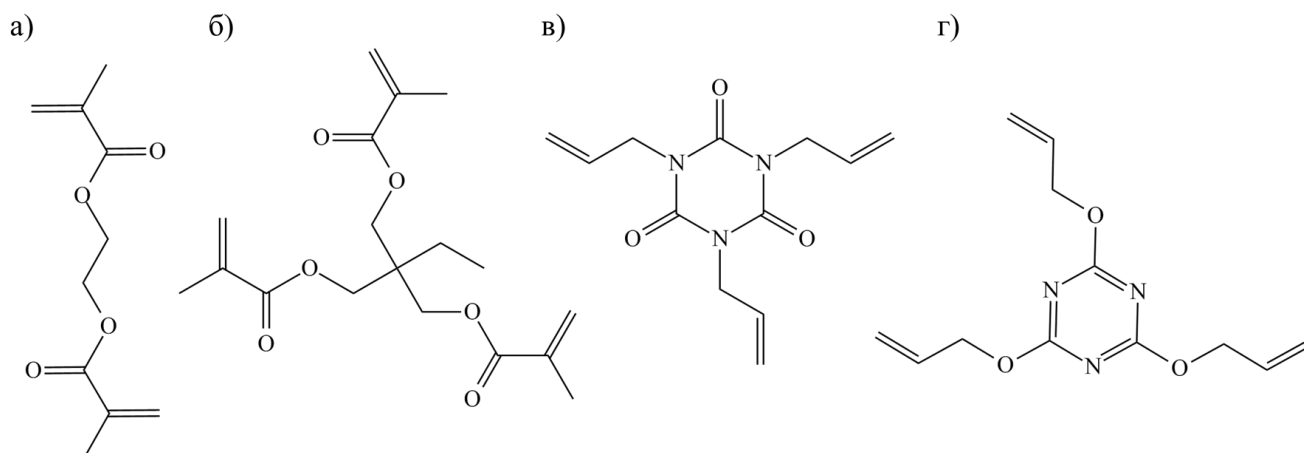


Рисунок 1.7 – Структурные формулы молекул коагентов сшивки: а) EGDMA, б) ТМРТА, в) ТАІС, г) ТАС.

Пероксидная сшивка имеет широкие границы применения. В целом, этот метод пригоден для сшивки как ненасыщенных, так и для насыщенных полимеров, и, если в первом случае есть несколько альтернатив, то во втором их круг резко ограничен. Изделия, сшитые пероксидным методом, имеют широкий температурный диапазон эксплуатации и устойчивы к термоокислению за счет наличия в структуре стабильных поперечных С–С связей [15, 20]. Кроме того, такие изделия являются сравнительно безопасными для человека и окружающей среды, за исключением дикумилпероксида, одним из продуктов разложения которого является ацетофенон, обуславливающий неприятный запах резиновых изделий [15, 20].

1.2.3 Трехмерная поликонденсация

Принципиально иным подходом к получению сшитых полимеров является трехмерная поликонденсация. В отличие от линейной поликонденсации, она проводится в присутствии полифункциональных мономеров. В результате этого образуется пространственно-сшитый полимер, плотность сшивки которого регулируется долей полифункционального мономера в начальной смеси. Такой подход применим для так называемых конденсационных полимеров, среди которых наиболее известны сложные и простые полиэфиры, полиамиды, эпоксидные смолы [11, 15, 21, 35].

Первоначально в ходе трехмерной поликонденсации образуются разветвленные структуры (рисунок 1.8). Протекание процесса происходит ступенчато. В результате присоединения к макроцепи каждой новой молекулы выделяется одна молекула низкомолекулярного вещества. При достижении некоторого критического значения доли прореагировавших функциональных групп образуются сшитые полимеры, что можно отследить по точке гелеобразования – моменту, когда полимер перестает растворяться, образуя гель [36].

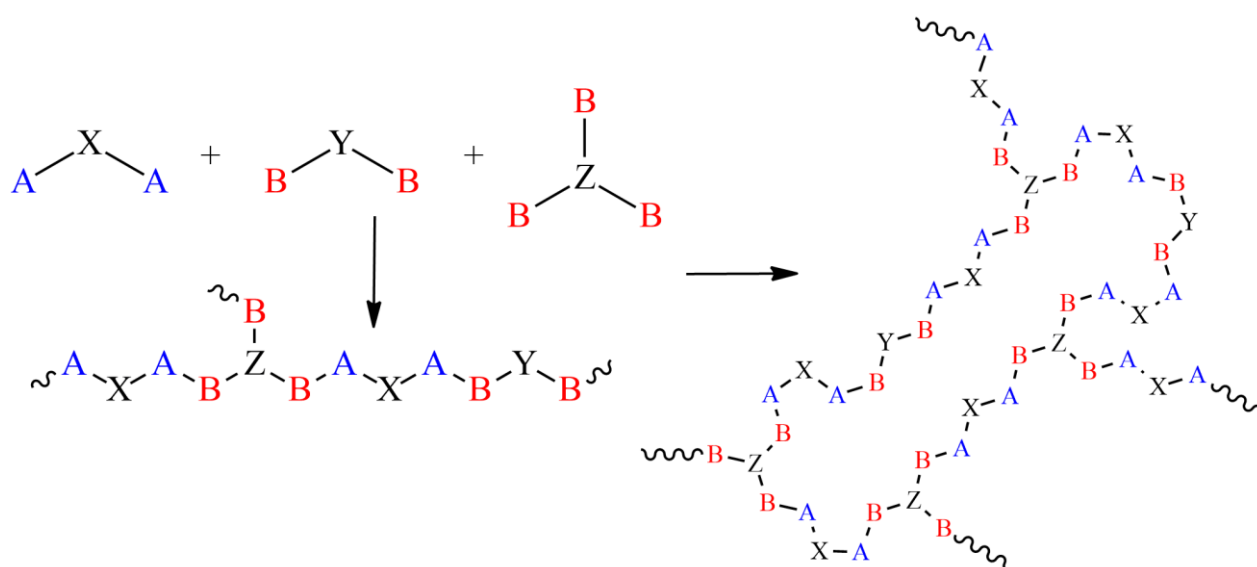


Рисунок 1.8 – Схема образования сшитого полимера в результате трехмерной поликонденсации. Буквами А и В обозначены функциональные группы, участвующие в реакции.

В тех случаях, когда образующийся полимер и низкомолекулярное вещество сохраняют начальное фазовое состояние системы и между ними возможна химическая реакция, процесс зачастую бывает равновесным [35]. Для смещения равновесия могут быть использованы различные приемы: удаление низкомолекулярного вещества отгонкой; использование агентов, связывающих низкомолекулярные вещества с образованием осадка, замена исходных реагентов [37]. Примером последнего приема является замена терефталевой кислоты на соответствующий диметиловый эфир в промышленном способе получения сложных полиэфиров, в результате чего образуется легко отгоняемый метанол,

либо использование хлорангидридов в лабораторных условиях [37]. В некоторых других случаях поликонденсация является неравновесной, либо реакция протекает по типу полиприсоединения (ступенчатая полимеризация), например синтез полиуретанов из гликолей и изоцианатов [35].

В качестве исходных реагентов поликонденсации могут использоваться олигомеры [1, 11, 16]. Такой процесс называется еще отверждением, т.к. исходные олигомеры, находясь в большинстве случаев в жидком агрегатном состоянии, превращаются в твердый материал.

Поликонденсация может проводиться в расплаве, растворе, на границе раздела фаз (межфазная поликонденсация), а также в твердой фазе [15, 37]. Мы рассмотрим все перечисленные варианты проведения поликонденсации на примере получения сложных полиэфиров коммерческого значения – полиэтилентерефталата (ПЭТ) и полибутилентерефталата (ПБТ).

Поликонденсация в расплаве наиболее распространена в промышленности, т.к. не требует использования растворителей и добавок, что экономически выгодно и безвредно [37, 38]. Процесс состоит из двух стадий.

На первой стадии происходит этерификация терефталевой кислоты и гликоля. Вследствие тугоплавкости терефталевой кислоты и ее плохой растворимости в спирте смесь реагентов в начале реакции представляет собой гетерогенную суспензию, которая становится однородной по мере образования сложного эфира. Во избежание образования гетерогенной смеси предложен альтернативный вариант, в котором вместо терефталевой кислоты используется диметилтерефталат с добавлением катализатора переэтерификации. В качестве последнего применяются оксид сурьмы (III), соли и оксиды олова, ацетат цинка, алкоксиды титана, биметаллические алкоксиды и другие системы [37, 39–44]. Для предотвращения реакций окисления синтез проводится в среде инертного газа [39, 45, 46]. Температура синтеза поддерживается выше точки плавления получаемого полимера и обычно находится в диапазоне 225–250 °С. Реакцию завершают по окончании отгонки воды. Предпродуктом первой стадии являются низкомолекулярные сложные эфиры (бис-(гидроксиалкил)терефталаты) и

олигомеры (рисунок 1.9). В качестве нового альтернативного варианта проведения этерификации, имеющего перспективы благодаря своей экологичности, был предложен синтез под действием микроволнового излучения [47].

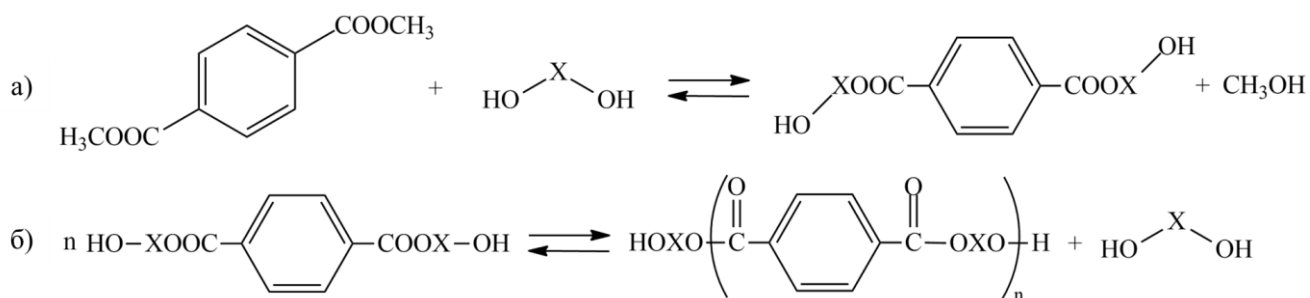


Рисунок 1.9 – Схема реакций этерификации: а) образование бис(гидроксиалкил)терефталата из диметилового эфира; б) образование олигомера/полимера [37].

На второй стадии (стадия поликонденсации) происходит образование высокомолекулярного полимера в результате реакций сложноэфирного обмена. Повышенная температура (220-290 °С) и низкое остаточное давление в системе (около 1 мбар) способствуют удалению образующихся низкомолекулярных спиртов [37, 39, 43, 48]. В качестве катализатора поликонденсации в большинстве случаев используется тетрабутоксититан [37, 39, 49].

Для получения полимеров с большей молекулярной массой на второй стадии полученный полиэфир может быть подвергнут твердофазной поликонденсации [37, 43, 50–52]. Отличием от поликонденсации в расплаве является низкая температура синтеза, контролируемая в пределах между точкой стеклования и точкой плавления. По этой причине твердофазная поликонденсация занимает, как правило, больше времени. Для ускорения процесса форполимер предварительно измельчают, чтобы улучшить диффузию низкомолекулярных продуктов.

Поликонденсация в растворе и межфазная поликонденсация являются лабораторными способами, позволяющими получать полимер в мягких условиях, избегая процессов деструкции. Использование растворителей обеспечивает гомогенность реакционной смеси, позволяет лучше контролировать температуру

процесса и снижает вязкость, облегчая диффузию выделяющихся низкомолекулярных продуктов [15, 37].

Наиболее распространенным вариантом поликонденсации в растворе является ацилирование гликолей галогенангидридами в присутствии оснований (реакция Шоттена-Баумана) (рисунок 1.10) [37, 48, 53]. Высокая реакционная способность галогенангидридов обусловлена более сильным индуктивным эффектом заместителя при карбонильном атоме углерода, чем в карбоновых кислотах и сложных эфирах. Значения энергии активации этерификации с участием кислот и галогенангидридов составляют около 120 кДж/моль и 60-80 кДж/моль соответственно [54].

В качестве оснований, связывающих выделяющийся хлороводород и обеспечивающих необратимость реакции, используются пиридин и триэтиламин [48, 55–57]. Летучий хлороводород может быть также удален благодаря току инертного газа в системе, который к тому же предотвращает нежелательное термоокисление мономеров.

Растворитель должен быть инертен по отношению к реагентам. Для достижения наилучшего результата он должен растворять как исходные мономеры, так и полимер, а также быть хорошо осушенным, как и остальные компоненты реакционной смеси [15, 37]. Указанным критериям хорошо соответствуют, например, хлороформ и 1,1,2,2-тетрахлорэтан, что подтверждается высокими выходами реакции [57]. В случаях, когда не удастся подобрать растворитель, который бы растворял все компоненты, прибегают к межфазной поликонденсации [15].

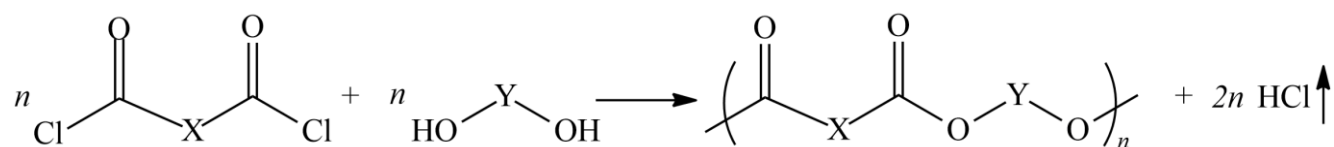


Рисунок 1.10 – Схема поликонденсации между хлорангидридом двухосновной кислоты и диолом.

Высокая скорость поликонденсации в растворе отменяет необходимость в использовании катализаторов. Процесс проводится при нормальном давлении и не

требует соответствующего сложного аппаратного оформления. Однако использование растворителей обуславливает необходимость их предварительной осушки и регенерации после использования. Этот факт, а также высокая стоимость галогенангидридов и коррозионная активность выделяющегося хлороводорода не позволяют масштабировать этот процесс даже до полупромышленных масштабов [37, 55].

Как было упомянуто выше, межфазная поликонденсация позволяет решить проблему с подбором подходящего растворителя и дает возможность получить продукт с высокой молекулярной массой [37, 54]. Суть этого метода заключается в том, что реакция протекает на границе раздела фаз: мономеры растворены в двух несмешивающихся растворителях, одним из которых является вода. Синтезируемые полимеры в большинстве случаев гидрофобны и образуются в пограничном слое органической фазы или выпадают в осадок [37, 58]. Это обеспечивает необратимость поликонденсации. Реакцию проводят при интенсивном перемешивании (диффузионный контроль) в присутствии катализаторов межфазного переноса. Чаще всего используются четвертичные соли аммония, обладающие поверхностно-активным действием, например, хлорид триэтилбензиламмония [59].

Традиционно межфазная поликонденсация широко применяется для получения поликарбонатов на основе бисфенола А [15, 37, 60–64]. Однако потенциал применения метода для масштабного производства полимеров сильно ограничен вследствие необходимости использовать большие объемы растворителей [37].

1.2.4 Радиационные методы

Облучение полимерных материалов ускоренными частицами и квантами различной энергии приводит к необратимым изменениям в структуре макромолекул. Эти изменения включают в себя сшивку полимерных цепей либо их деструкцию. Степень протекания каждого из процессов зависит от различных факторов, главным образом от природы полимера и параметров его облучения.

Ниже мы рассмотрим основные радиационные методы сшивки полимеров под действием излучения различного вида.

1.2.4.1 Метод фотохимической сшивки

Обработка полимерных материалов ультрафиолетовым (УФ) излучением в присутствии фотоинициатора аналогична пероксидной сшивке при нагревании. Фотоинициаторы, например, азиды, бензофенон и другие кетоны [65–67], разлагаясь под действием ультрафиолета, образуют свободные радикалы способные атаковать цепь линейного полимера (рисунок 1.11). Фотохимическая сшивка может протекать и по катионному механизму, если использовать иные фотоинициаторы. Однако такой вариант получил меньшее распространение вследствие сравнительно низкой скорости процесса [68].

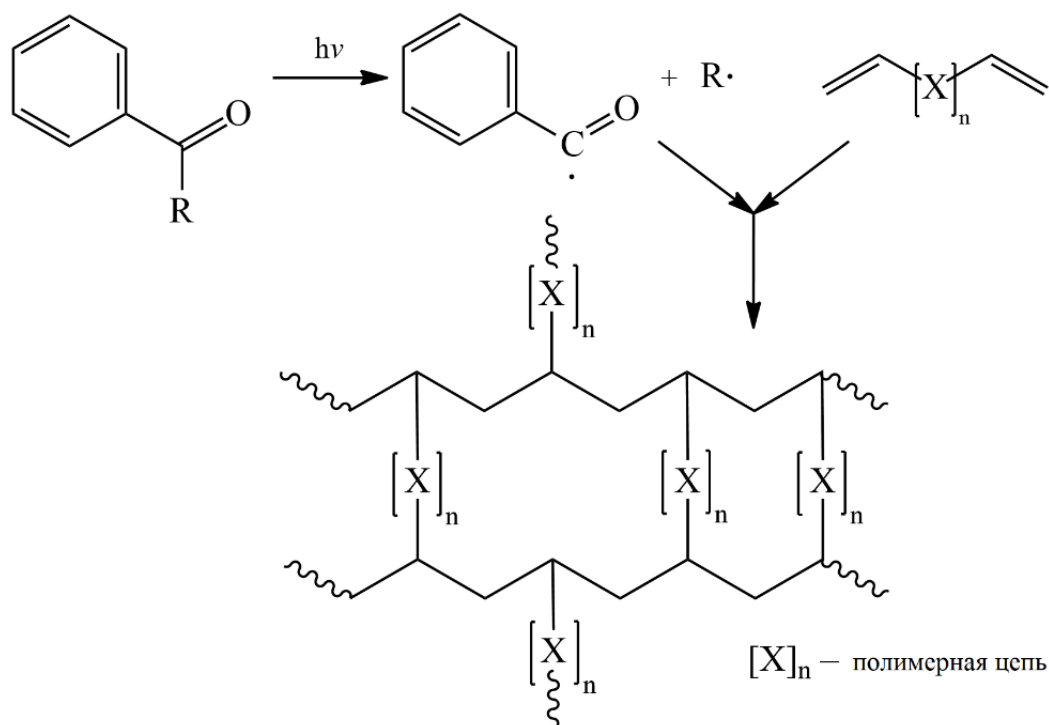


Рисунок 1.11 – Схема фотоиницированной сшивки олигомеров/полимеров по радикальному механизму.

УФ-облучение применяется не только для сшивки линейных макромолекул, но и для полимеризации олигомеров и мономеров [65, 68]. Наиболее благоприятным условием для протекания фотохимической сшивки является наличие в структуре облучаемого материала непердельных связей углерод-углерод

[65]. Как правило, это акрилаты либо другие ненасыщенные сложные эфиры. Кроме того, активно используется прием, заключающийся в функционализации насыщенных предельных полимеров акриловыми группами [65, 69]. В варианте катионной фотополимеризации сшивке могут быть подвержены полифункциональные эпоксины и виниловые эфиры.

Типичная процедура приготовления смеси полимер-инициатор включает диспергирование всех компонентов в растворителе [67, 70]. После удаления растворителя происходит УФ-обработка, при этом плотность сшивки полимера пропорциональна массовой доле фотоинициатора в исходной смеси.

Ранее были предприняты попытки провести фотохимическую сшивку насыщенных сложных полиэфиров, например поликапролактона (PCL) [67, 70]. Исходя из анализа гель-фракции и данных гель-проникающей хроматографии установлено, что в ходе УФ-обработки PCL в присутствии бензофенона первоначально преимущественно происходит сшивка, побочным процессом при этом является деструкция (схема показана на рисунке 1.12). Однако при дальнейшей обработке молекулярная масса существенно снижается, что свидетельствует о доминировании процесса деструкции. Значение молекулярной массы стремительно падает с увеличением концентрации фотоинициатора в исходной смеси. Показано, что изменение концентрации кислорода в атмосфере в ходе обработки заметно влияет на результат.

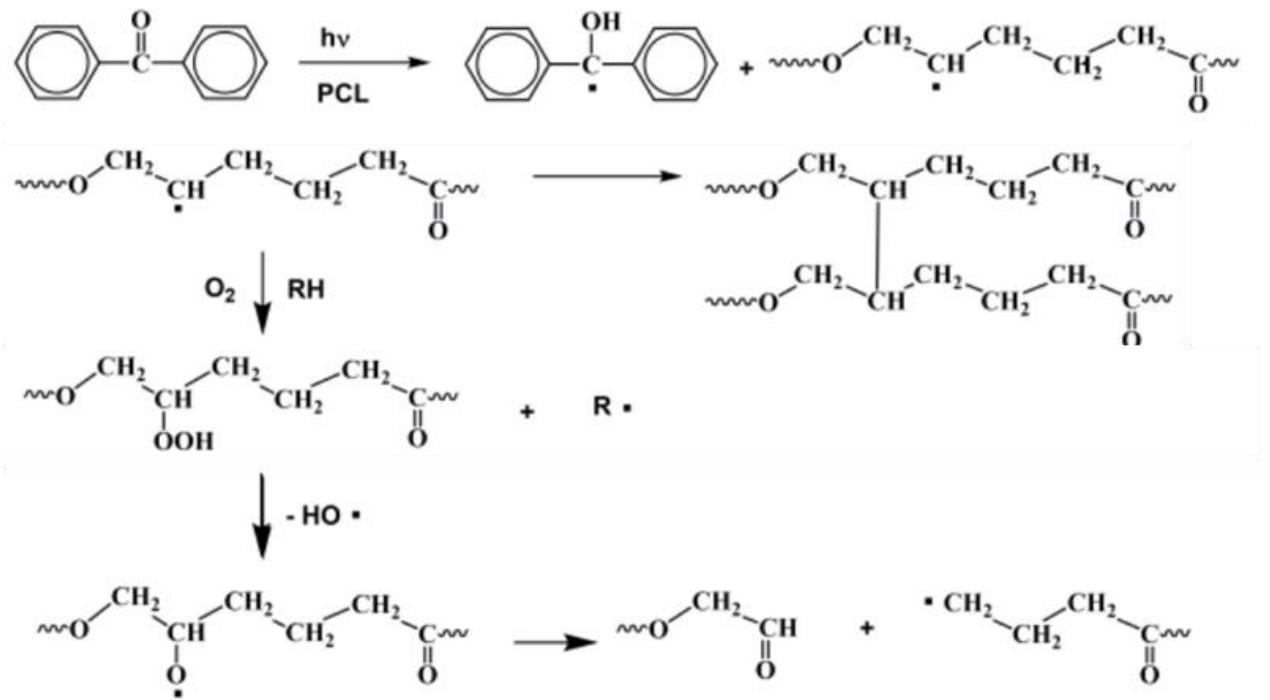


Рисунок 1.12 – Схема процессов сшивки и деструкции, протекающих при УФ-обработке поликапролактона в присутствии бензофенона (0,5% (масс.)). Рисунок взят из работы [67].

Высокая скорость и низкая температура процесса делают метод фотохимической сшивки перспективным для различных применений в сочетании с технологиями трехмерной печати и стереолитографии [71]. Проникающая способность УФ-излучения существенно ограничена, поэтому этот метод применяется, когда необходимо получить плёнки или покрытия из сшитого полимера. Как было упомянуто выше, прямая фотохимическая сшивка насыщенных полимеров дает низкий выход. Отмечается, что полученные таким методом материалы недолговечны и склонны к гидролизу или деструкции под действием света [67, 68].

1.2.4.2 Метод электронно-лучевой обработки

Образование поперечных связей возможно под действием облучения полимера направленным пучком ускоренных электронов. Их энергия исчисляется единицами и десятками МэВ [72], в то время как энергия УФ-облучения с длиной волны в диапазоне от 290 до 380 нм ограничена единицами эВ [73]. Вследствие

этого облучение ускоренными электронами способно приводить к более серьезным изменениям в структуре вещества. В частности, его энергии достаточно для разрыва ковалентных С–С σ -связей [35]. Кроме того, масса покоя электрона мала по сравнению, например, с альфа-частицей или протоном. Это объясняет большую проникающую способность ускоренных электронов, что обеспечивает сшивку в образцах большей толщины.

Основными варьируемыми параметрами эксперимента являются энергия излучения и сила тока (интенсивность пучка частиц). Энергия излучения определяет проникающую способность и возможность протекания тех или иных процессов в материалах, а интенсивность пучка – время эксперимента, необходимое для накопления определенной дозы облучения.

Число сшивок и разрывов полимерной цепи часто пропорционально поглощенной дозе облучения, измеряемой в греях (Γ р = Дж/кг) [35]. Поглощенная доза, соответствующая точке гелеобразования, зависит от структуры облучаемого полимера и обычно лежит в диапазоне от 10 до 500 кГр [74–78]. Для снижения этой дозы используются ранее упоминавшиеся добавки-коагенты сшивки – ТАИС, ТАС и ТМРТМА (рисунок 1.7) [76–80]. Они встраиваются в структуру полимера, повышая выход сшивки. При этом в некоторых случаях гелеобразование не происходит без присутствия коагентов [81].

Оценка полноты протекания процессов сшивки и деструкции традиционно проводится на основе данных золь-гель анализа с использованием уравнения Чарлзби-Пиннера:

$$S + S^{(1/2)} = p_0 / q_0 + 1 / (q_0 U D) \quad (1.2.1),$$

где S – массовая доля золь-фракции, p_0 и q_0 – плотности разрывов цепи и сшивок соответственно, приведенные на единицу поглощенной дозы (кГр), U – среднечисловая молекулярная масса полимера перед облучением, D – поглощенная доза [75, 78, 82, 83]. Отношение p_0/q_0 является вероятностным фактором деструкции/сшивки и определяется графически из зависимостей $S + S^{(1/2)}$ от D^{-1} . Предполагается, что такие зависимости имеют линейный вид при допущении определенного молекулярно-массового распределения в исходном полимере [84].

Радиохимические выходы деструкции (G_d) и сшивки (G_c), выраженные количеством образовавшихся разорванных и сшитых звеньев соответственно на каждые 100 эВ поглощенной энергии, связаны соотношением:

$$G_d / G_c = 2(p_0 / q_0)(1.2.2).$$

В качестве побочных процессов помимо деструкции полимерной цепи может происходить образование кратных связей, сопровождаемое выделением водорода, а также образование циклических структур [35]. Наиболее подвержены деструкции полимеры с четвертичными атомами углерода и галогеносодержащие полимеры [35].

Несмотря на высокие значения энергии ускоренных в электромагнитном поле электронов, далеко не вся их кинетическая энергия расходуется на химические превращения. К примеру, в одном из экспериментов при облучении полиэтилена только 5% энергии затрачивалось на химические реакции, тогда как остальные 95% были рассеяны в форме тепла [35].

С учетом этого факта, немаловажным аспектом эксперимента является контроль температуры образца в ходе облучения с целью предотвращения разогревания, вызывающего нежелательные процессы термоокислительной деструкции. На практике это достигается за счет облучения циклами с небольшой дозой [74, 75, 77, 79, 85]. В интервалах между циклами происходит охлаждение образца, например холодным воздухом [75, 85]. В целях обеспечения равномерности облучения образец переворачивают относительно источника так, чтобы суммарно 50% общей дозы приходилось на каждую из сторон [74].

Время жизни макрорадикалов, образованных под действием электронного пучка, зависит от подвижности полимерной молекулы и, как следствие, от температуры [35]. При температурах ниже точки стеклования макрорадикалы могут быть стабильными в течение нескольких недель и месяцев. По этой причине рекомбинация макрорадикалов с образованием поперечных связей может происходить после расстекловывания в результате нагревания [35, 86].

Зависимость выхода сшивки от температуры для полиамида-6, по-видимому, имеет локальный экстремум вблизи точки стеклования [83]. По аналогии с

процессом образования зародышей кристаллов (о котором пойдет речь в следующей главе) для процесса радиационной сшивки, вероятно, также существует оптимальная подвижность макромолекул, обеспечивающая максимальную вероятность межмолекулярной рекомбинации. Однако более ранние исследования, посвященные облучению полиэтилена, не выявили подобных зависимостей [87].

Современное развитие радиационной технологии позволяет проводить сшивку электронным облучением в промышленных масштабах благодаря успешной интеграции ускорителей электронов в автоматизированный технологический процесс, что тем самым обеспечивает экономическую рентабельность производства [88, 89]. Широкое применение электронно-лучевая обработка находит в кабельной промышленности [20].

В решении задачи сшивки материалов большей толщины может помочь гамма-облучение. В отличие от ускоренных электронов, масса покоя гамма-квантов фактически равна нулю. Поэтому волновые свойства и проникающая способность среди всех рассматриваемых видов облучения в этом случае максимальны. Процессы сшивки и деструкции при гамма-облучении идут быстрее, чем при облучении электронами [90].

1.3 Методы определения плотности сшивки

Как было упомянуто в разделе 1.1, в качестве структурного параметра, характеризующего густоту сшивок в полимере, можно использовать так называемую плотность сшивки, которая выражается в моль/м³ (сшивок). Во многих исследованиях эту величину, однако, не определяют непосредственно, а используют в качестве меры плотности сшивки параметры получения сшитого полимера концентрацию добавленного инициатора радикальной полимеризации, или концентрацию полифункционального мономера в исходной реакционной смеси, или поглощенную дозу при облучении. Предполагается, что такие экспериментальные параметры прямо коррелируют с плотностью сшивки. Такой подход применим только для сравнения свойств серии образцов, полученных одним и тем же способом. Точное значение плотности сшивки при этом зависит от

параметра неизвестным образом и может измениться при любом изменении условий получения полимера.

Методы определения плотности сшивки, описанные ниже в этом разделе, можно разделить на прямые и косвенные. Первые из них позволяют на основе интерпретации экспериментальных данных с помощью определенной физической модели напрямую получить оценку значения плотности сшивки, вторые же основаны на определении физических свойств, коррелирующих с плотностью сшивки для определенного полимера. При необходимости эти величины можно пересчитать в значения плотности сшивки после построения калибровочных зависимостей с помощью эталонных образцов, для которых плотность сшивки дополнительно определена другим методом.

1.3.1 Прямые методы определения плотности сшивки

1.3.1.1 Метод равновесного набухания. Уравнение Флори-Ренера

При взаимодействии полимеров с растворителями возможно их ограниченное набухание либо неограниченное набухание (образование раствора). При этом образование раствора всегда начинается с ограниченного набухания, в ходе которого происходит проникновение молекул растворителя между полимерными цепями, за счет чего увеличивается свободный объем между макромолекулами и общий визуально наблюдаемый объем полимера. На второй стадии при достаточном разбавлении дальнейшее проникновение молекул растворителя способствует увеличению расстояния между макромолекулами, а взаимодействия полимер-полимер значительно ослабевают, что приводит к растворению.

Прочные поперечные ковалентные связи сшитых полимеров препятствуют протеканию второй стадии растворения, поэтому сшитые полимеры могут лишь ограниченно набухать. При этом с увеличением плотности сшивки меньшее число молекул растворителя способно проникнуть вглубь полимера, что закономерно снижает конечный объем и массу набухшего геля. Стоит отметить, что сшитые

полимеры склонны к набуханию далеко не во всех растворителях, а только в так называемых хороших. Это растворители, которые способны растворять соответствующие несшитые линейные полимеры благодаря термодинамически выгодным взаимодействиям полимер-растворитель.

На изучении поведения сшитых полимеров в растворителях основан метод равновесного набухания для определения плотности сшивки полимеров. Согласно уравнению Флори-Ренера, полученного в рамках развития теории растворов полимеров Флори-Хаггинса, пространственная плотность поперечных связей N может быть рассчитана по формуле [91]:

$$N = \frac{-(\ln(1 - v_p) + v_p + \chi v_p^2)}{V_s (v_p^{1/3} - \frac{v_p}{2})} \quad (1.3.1),$$

где v_p – объемная доля полимера в набухшем состоянии, V_s – молярный объем растворителя, а χ – параметр взаимодействия полимер-растворитель (параметр Флори-Хаггинса). Объемная доля полимера в набухшем состоянии v_p обычно рассчитывается по результатам измерения массы полимера после длительного выдерживания в объеме растворителя:

$$v_p = 1/Q \quad (1.3.2),$$

$$Q = \frac{V_1 + V_2}{V_2} = \frac{\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2}}{\frac{m_2}{\rho_2}} \quad (1.3.3),$$

где Q – равновесный объемный коэффициент набухания, индексы соответствуют: 1 – растворитель, 2 – полимер.

Проблемой использования уравнения (1.3.1) является необходимость определения параметра χ . Он может быть определен экспериментально методами измерения осмотического давления, характеристической вязкости, равновесного набухания полимеров с известной плотностью сшивки, инверсионной газовой хроматографии [92, 93]. На основе анализа литературных источников можно констатировать как зависимость получаемых значений параметра от метода его

определения, так и отсутствие компиляций со значениями параметра Флори-Хаггинса для широкого круга систем полимер-растворитель и их критическим анализом.

Альтернативой экспериментальным подходам является сравнительно простая оценка на основе параметров растворимости Гильдебранда полимера (δ_s) и растворителя (δ_p) при фиксированной температуре T согласно уравнению:

$$\chi = \frac{(\delta_s - \delta_p)^2 V_s}{RT} \quad (1.3.4),$$

где R – универсальная газовая постоянная [94]. Однако достоверность такой оценки сомнительна, поскольку для некоторых систем полимер-растворитель сопоставление теоретических и экспериментальных значений параметра χ приводит к расхождению в несколько раз и даже на порядки (Рисунок 1.13).

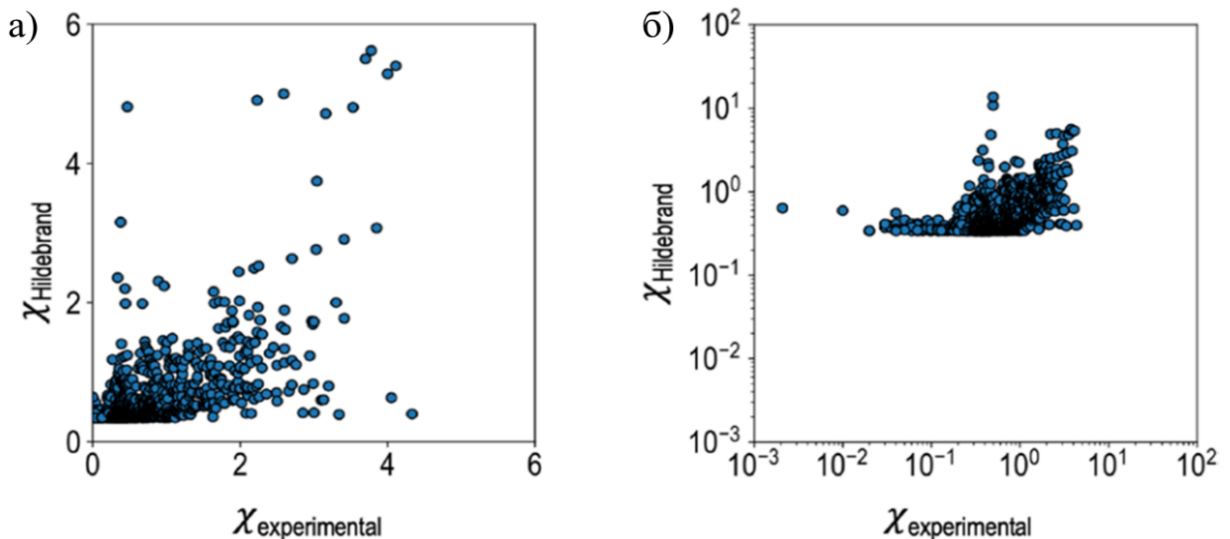


Рисунок 1.13 – а) Сравнение значений параметра χ , вычисленных с помощью уравнения (1.3.4), с экспериментальными значениями χ , определенными при комнатной температуре; б) аналогичное сравнение в логарифмической шкале [94].

Таким образом, значения плотности сшивки, полученные данным методом, сильно зависят от принятого значения параметра χ , который к тому же не определялся для многих систем полимер-растворитель [95]. Кроме того, теория полимерных растворов Флори-Хаггинса и само уравнение Флори-Ренера являются довольно грубыми приближениями, применимость которых ограничена, в частности, достаточно концентрированными растворами полимеров и

соответственно невысокой степенью набухания, характерной для полимеров с высокой плотностью сшивки [4]. Трудность представляет и сам эксперимент по равновесному набуханию, который является очень длительным и требует сравнительно большого количества образца полимера. Последнее связано с тем, что определение массы набухшего образца выполняется с большой погрешностью вследствие быстрого испарения растворителя.

1.3.1.2 Метод динамического механического анализа. Уравнение Муни-Ривлина

Как было упомянуто выше, образование трехмерной пространственной сетки в результате сшивки приводит к изменению механических свойств полимеров. Так, например, для вулканизированной резины на основе натурального каучука с увеличением плотности сшивки происходит рост таких физико-механических показателей, как: предел прочности, твердость, упругость [92] (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Стандартные механические характеристики образцов вулканизированной резины с различной концентрацией сшивок, выраженной в моль/кг [92].

Концентрация сшивок, моль/кг	Прочность на растяжение, МПа	Твердость, IRHD	Упругость, %
0,0460	27,27	41,5	84,03
0,0444	18,35	41,0	83,61
0,0417	15,86	40,5	81,25
0,0407	12,82	40,0	77,79
0,0372	9,46	39,5	75,32
0,0362	7,20	39,0	73,29
0,0295	2,56	38,0	61,49

Благодаря теоретической модели гиперупругих материалов, разработанной Муни и Ривлином [96, 97], представляется возможным определение плотности сшивки посредством анализа механического поведения материала. Суть такого анализа заключается в инструментальной регистрации деформации, вызванной

действием постепенно растущей приложенной силы на сжатие/растяжение образца. Промежуточным результатом является построение диаграмм напряжение – деформация (диаграммы деформирования). Анализ таких диаграмм позволяет определить целый ряд характеристик, включая константу упругости C_1 , которая рассчитывается путем линейной аппроксимации экспериментальных значений уравнением Муни-Ривлина:

$$F / (2A_0(\lambda - \lambda^{-2})) = C_1 + C_2\lambda^{-1} \quad (1.3.5),$$

где F – нагрузка, A_0 – исходная площадь поперечного сечения, λ – коэффициент удлинения, C_1 и C_2 – константы. Константа C_2 соответствует тангенсу угла наклона линейной зависимости на графике в координатах $F / (2A_0(\lambda - \lambda^{-2}))$ от λ^{-1} и характеризует отклонение поведение материала от идеального состояния. Константа упругости C_1 , в свою очередь, соответствует точке пересечения функции с осью ординат и используется для определения плотности сшивки N в соответствии с уравнением:

$$N = \frac{C_1}{\rho RT} \quad (1.3.6),$$

где ρ – плотность образца, R – универсальная газовая постоянная, T – температура образца.

При рассмотрении данного подхода стоит отметить его ограничения. Во-первых, существование потребности в строго заданной форме испытуемых образцов. Во-вторых, формование сшитых полимеров на этапе пробоподготовки с получением лопаток и брусков надлежащего качества часто неосуществимо. По этой причине сшивка должна производиться на следующем за формованием этапе и не искажать заданную форму образца. Такой вариант приемлем, когда речь идет о радиационной сшивке, но обычно непригоден для сшивки в расплаве или растворе. Кроме того, как и в случае с уравнением Флори-Ренера, в основе уравнения Муни-Ривлина лежат не всегда справедливые допущения. Поэтому два метода часто дают различающиеся значения плотности сшивки [98–102].

1.3.1.3 Анализ интегральных интенсивностей пиков в спектрах ЯМР

Метод ЯМР-спектроскопии может быть применен для количественного определения плотности шивки, особенно когда роль шивок играют фрагменты полифункциональных мономеров в структуре полимера. В таком случае плотность шивки связана с отношением площадей пиков протонов фрагментов различных мономеров. Например, в работе [50] в структуре полибутилентерефталата сшивающим фрагментом являлся тризамещенный глицерин.

Важной задачей количественного определения концентрации узлов шивок является грамотное соотнесение пиков ЯМР-спектра с отдельными протонами при всех возможных вариантах соединения фрагментов. Так, для приведенного выше примера ранее в работах [103, 104] было проведено отнесение пиков в одномерных и двумерных спектрах ^1H и ^{13}C моно-, ди- и три- замещенного двухосновными карбоновыми кислотами глицерина (Рисунок 1.14). На основе этих результатов в работе [50] был расшифрован спектр ^1H -ЯМР сополимеров полибутилентерефталата и глицерина (Рисунок 1.15).

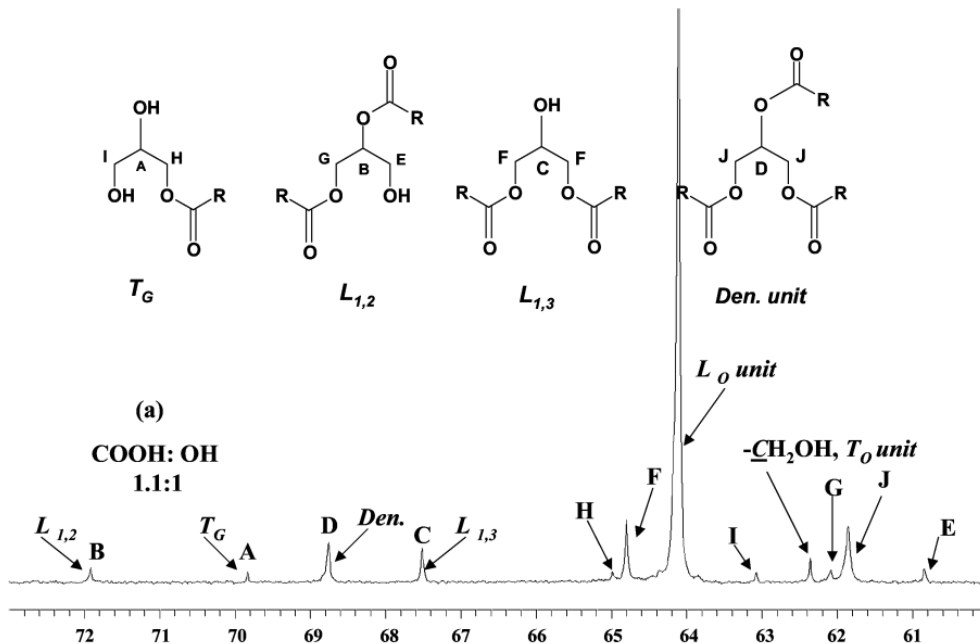


Рисунок 1.14 – Отнесение пиков в спектрах ЯМР ^{13}C моно-, ди- и три- замещенного глицерина [103].

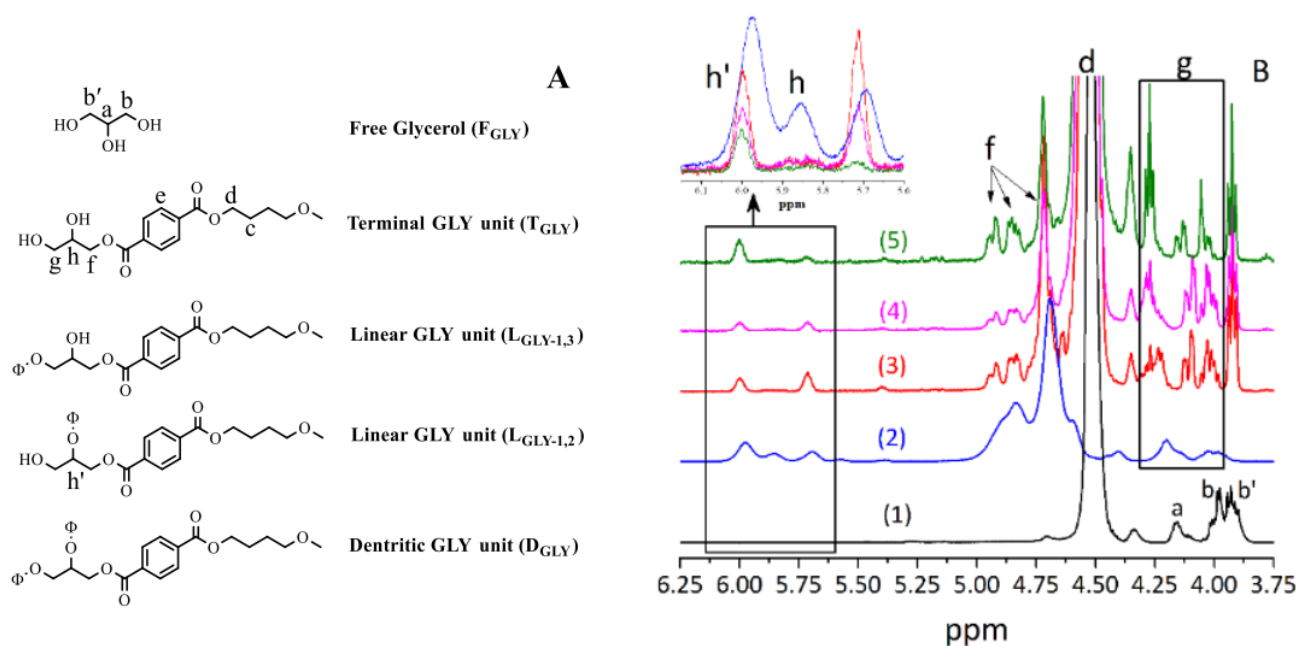


Рисунок 1.15 – Соотнесение спектра ^1H -ЯМР со структурой сополимера полибутилентерефталата и глицерина [50].

Отношение количеств тризамещенных фрагментов глицерина и бензольных колец в структуре полимера может быть рассчитано из отношения интенсивностей пиков, соответствующих протонам при третичном атоме углерода глицерина ($I_{h'}$) и протонам бензольного кольца терефталатного фрагмента (I_e) (Рисунок 1.15):

$$X(\text{GLY}(\text{OR})_3) = \frac{4I_{h'}}{I_e} \quad (1.3.7).$$

Полученные значения можно использовать для расчета плотности сшивки N :

$$N = X(\text{GLY}(\text{OR})_3) \cdot C_1 = X(\text{GLY}(\text{OR})_3) \cdot \frac{\rho}{M_1} \quad (1.3.8),$$

где ρ , C_1 , и M_1 – плотность полимера, концентрация бензольных колец в объеме полимера и средняя молекулярная масса повторяющихся звеньев соответственно.

Среди всех рассматриваемых методов применение ЯМР-спектроскопии потенциально является наиболее точным, поскольку сшивки подсчитываются напрямую на молекулярном уровне [95, 100, 105]. Однако такие факторы, как сложность спектра и наложение пиков, низкая интенсивность пиков, соответствующих сшивкам, а также необходимость работы с гелями сшитых полимеров, имеющими широкие пики, накладывают существенные ограничения на применение этого подхода на практике.

1.3.2 Косвенные методы определения плотности сшивки

1.3.2.1 Методы на основе ЯМР-спектроскопии

Помимо площадей отдельных пиков в спектрах ЯМР, плотность сшивки может влиять и на другие спектральные характеристики. В частности, для растворителя, находящегося внутри набухшего полимера, изменяются величины химического сдвига сигналов [106, 107]. Таким образом, молекулы растворителя выступают в качестве своеобразных зондов для исследования внутренних полостей сшитого полимера. Так, в работе [106] на примере вулканизированного натурального каучука, армированного углеродом, продемонстрирована хорошая корреляция ($R^2 = 0,993$) между кажущейся плотностью сшивки, определенной методом набухания, и величиной химического сдвига метильного протона толуола в спектре ^1H -ЯМР (Рисунок 1.16).

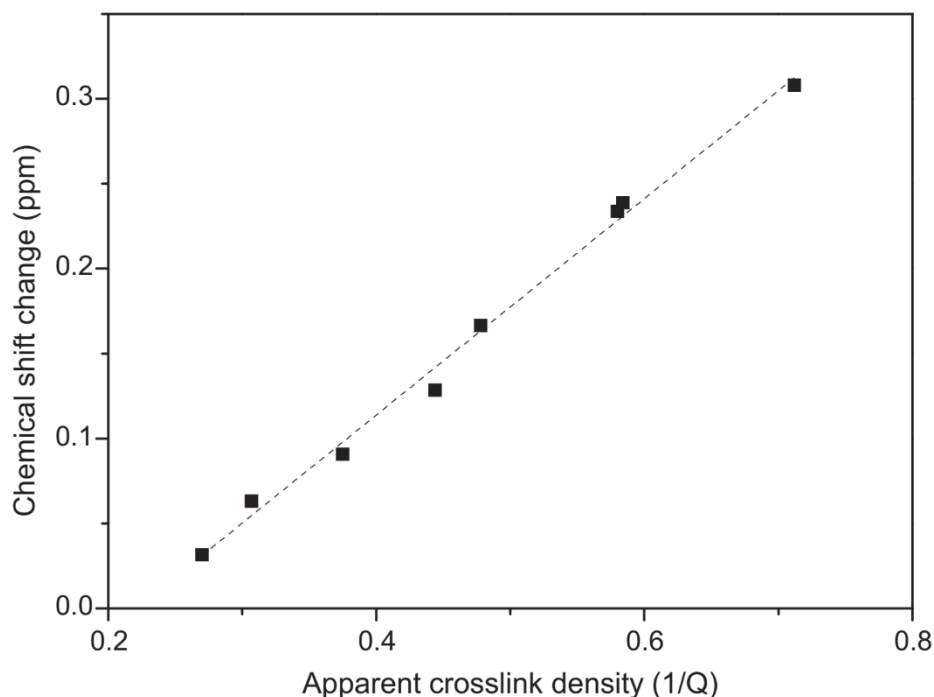


Рисунок 1.16 – Корреляция между кажущейся плотностью сшивки ($1/Q$) и изменением химического сдвига метильного протона в толуоле [106].

Предложенный подход довольно прост, однако столь значительное изменение химических сдвигов будет наблюдаться далеко не для всех систем сшитый полимер – растворитель. В данном случае изменение кажущейся

плотности сшивки вызвано различием в содержании углерода, которое приводит к увеличению числа физических сшивок и запутываний, вызванных высокой адгезией каучуковых звеньев к частицам углерода [108].

Другой, более широко используемый подход основывается на уширении спектральных сигналов геля полимера по мере увеличения плотности сшивки [109–114]. Уширение сигналов связано с ограничением подвижности полимерных цепей с ростом плотности сшивки [111]. В качестве характеристики ширины пиков используют относительное уширение пика ($H\%$) одного из хорошо различимых сигналов, например, сигнала, соответствующего олефиновому протону в спектрах ненасыщенных полимеров [112]. Количественно эта характеристика определяется следующим образом:

$$H\% = 100 \times \frac{b}{a} \quad (1.3.9),$$

где b – химический сдвиг, соответствующий максимуму интенсивности сигнала, a – химический сдвиг, соответствующий основанию сигнала.

Результаты определения $H\%$ для образцов натуральной резины с различной плотностью сшивки приведены на рисунке 1.17. Аппроксимация экспериментальных значений функцией линейного вида позволяет использовать полученную зависимость в дальнейшем в качестве градуировочной при определении плотности сшивки других образцов сшитой натуральной резины.

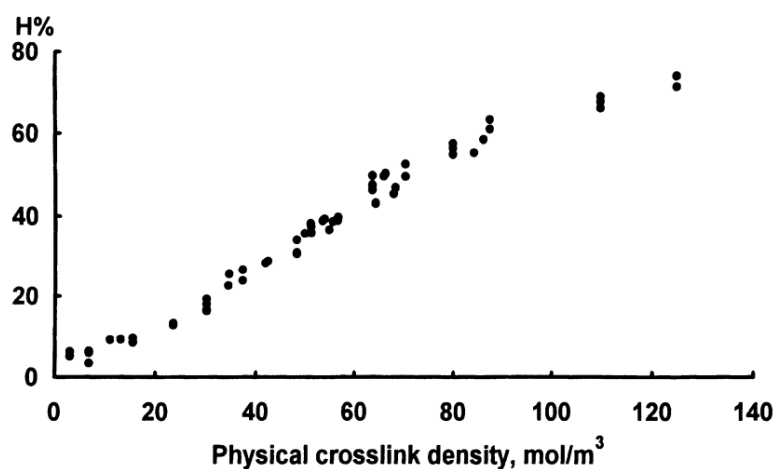


Рисунок 1.17 – Корреляция между относительным уширением сигнала олефинового протона в спектре ^1H -ЯМР и плотностью сшивки натуральной резины, определенной методом равновесного набухания [112].

Еще одним подходом, основанным на оценке подвижности макромолекул, является метод ЯМР-релаксации [107, 115–119]. Времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой релаксации ядер T_2 уменьшаются по мере приближения к узлам сшивки. Время спин-спиновой релаксации T_2 наиболее чувствительно к низкочастотному движению сегментов и наличию сшивок и в ряде работ использовалось как параметр плотности сшивки, например, в корреляциях с другими параметрами, отражающими условия получения сшитого полимера (Рисунок 1.18) [115, 119].

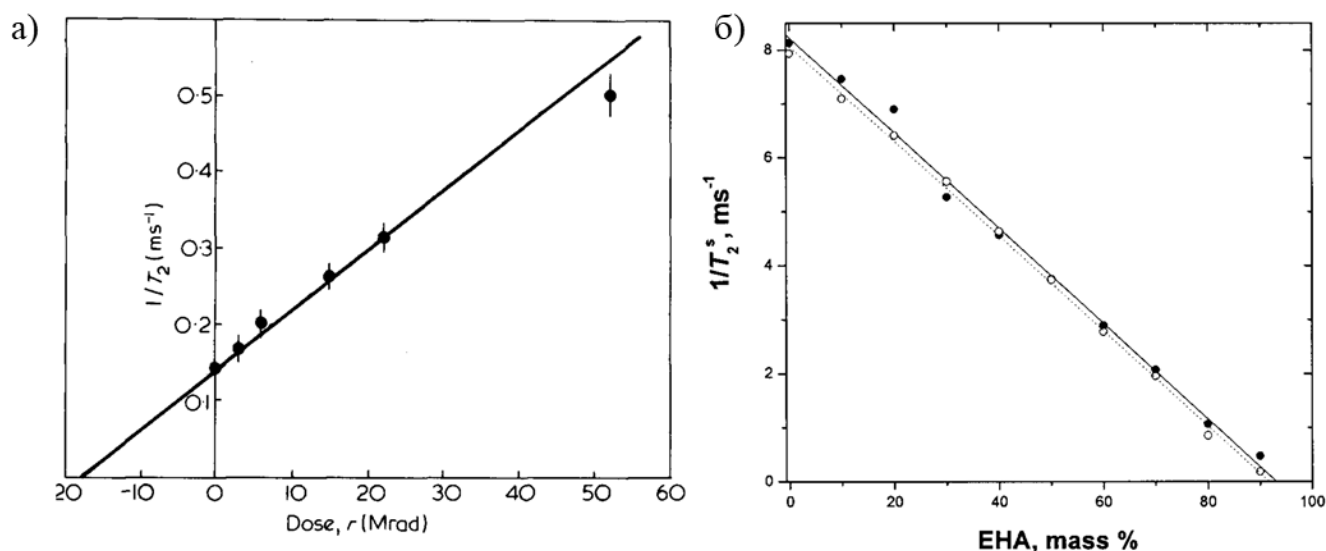


Рисунок 1.18 – Корреляция между обратным временем релаксации $1/T_2$ и а) дозой гамма-облучения полидиметилсилоксана [115]; б) массовой долей монофункционального акрилата – ингибитора фотосшивки диакрилата полиэтиленгликоля (PEGDA) [119].

1.3.2.2 Использование данных ИК-спектроскопии

Еще одним спектральным методом, который раньше многих других вошел в арсенал методов анализа структуры полимеров, является ИК-спектроскопия. С ее помощью представляется возможным полуколичественное определение той или иной функциональной группы в структуре полимера. Так, выбрав в качестве характеристического параметра отношение интенсивностей амидных (I и II) и карбонильной полос спектра, была получена градуировочная зависимость для плотности сшивки поли(1,3-диамино-2-гидроксипропан-сополиолсебаката) (APS),

главная цепь которого содержит в своей структуре сложноэфирные и амидные группы, а сшивки – только сложноэфирные группы (Рисунок 1.19) [120].

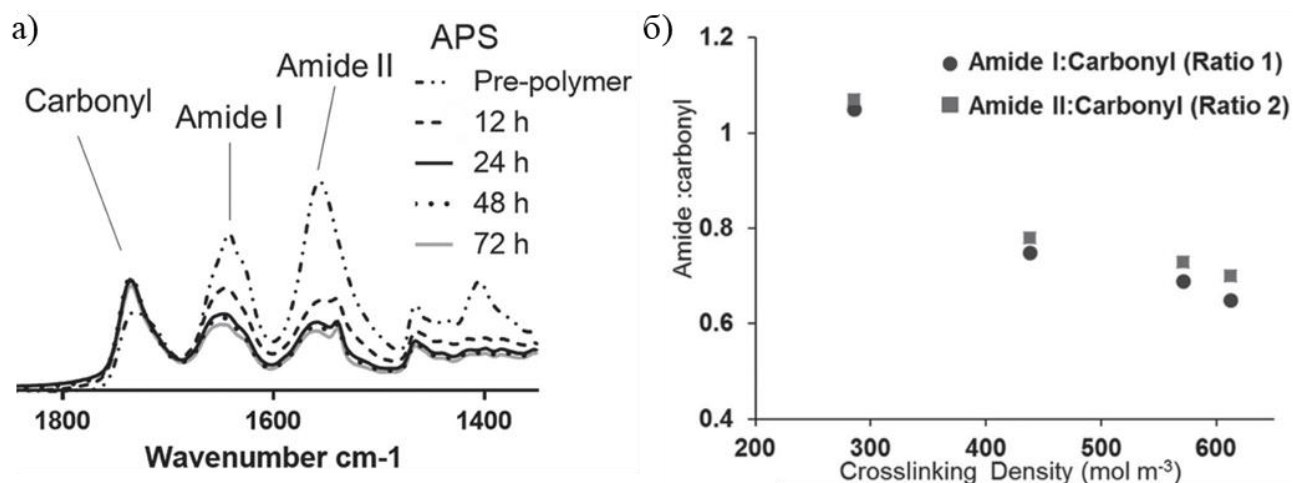


Рисунок 1.19 – а) Изменение вида ИК-спектров APS в диапазоне 1400 – 1800 см⁻¹ в зависимости от времени термической сшивки; б) корреляция между отношением интенсивностей характеристических полос ИК-спектра APS и плотностью сшивки [120].

Главными условиями при выборе характеристических полос являются сравнительно высокая интенсивность и соотношение сигнал/шум, зависимость отношения интенсивностей от плотности сшивки, отсутствие сильного перекрывания с соседними сигналами, а также относительно близкое расположение полос на частотной шкале. Последнее условие обусловлено стремлением к минимизации влияния базовой линии (имеющей зачастую сложный вид) на интенсивность характеристических полос.

1.3.2.3 Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Анализ теплофизических свойств сшитых полимеров также может позволить оценить плотность сшивки. В качестве характеристических параметров могут выступать степень кристалличности, температура стеклования сшитого полимера, понижение температуры замерзания растворителя в полимерном геле.

Подход, основанный на определении температуры стеклования, является одним из наиболее часто встречающихся в литературе [111, 119, 121–123]. Еще с середины прошлого века известно, что температура стеклообразного перехода, в

ходе которого наблюдается скачкообразное изменение теплоемкости полимера, является характеристикой, отражающей подвижность полимерных цепей [124], и связующим звеном между термическими и механическими свойствами материала.

На рисунке 1.20 представлены результаты измерений температуры стеклования образцов сшитого бутадиен-стирольного каучука, полученного действием ряда различающихся по природе сшивающих агентов [123]. Плотность сшивки образцов была определена методом равновесного набухания. Во всех случаях зависимость от плотности сшивки имеет линейный характер, что дает основу для оценки плотности сшивки по градуировочным зависимостям.

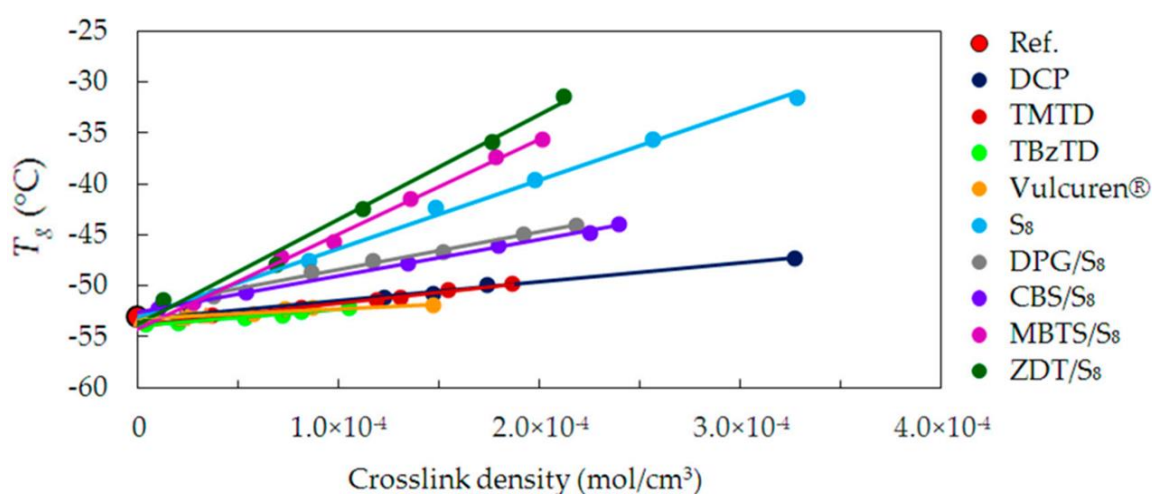


Рисунок 1.20 – Зависимость температуры стеклования T_g от плотности сшивки образцов бутадиен-стирольного каучука, полученных действием различных сшивающих агентов [123].

Другой подход основан на понижении температуры замерзания растворителя в набухшем полимерном геле с ростом плотности сшивки [111, 123, 125, 126]. Это происходит за счет образования «полостей» или «карманов», заключенных между сшивками полимера и заполненных молекулами растворителя с пониженным по сравнению с такими же молекулами вне полимера химическим потенциалом [125]. Точка замерзания растворителя определяется с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии. При этом на кривой охлаждения ДСК полимерного геля в области более низких температур появляется дополнительный экзотермический сигнал, соответствующий кристаллизации растворителя, заключенного между сшивками (Рисунок 1.21а) [127]. Температура

замерзания определяется по максимуму экзотермического пика, ее понижение относительно температуры замерзания чистого растворителя оказывается линейно зависимым от плотности сшивки (Рисунок 1.21б), определенной методом равновесного набухания с использованием уравнения Флори-Ренера (1.3.1).

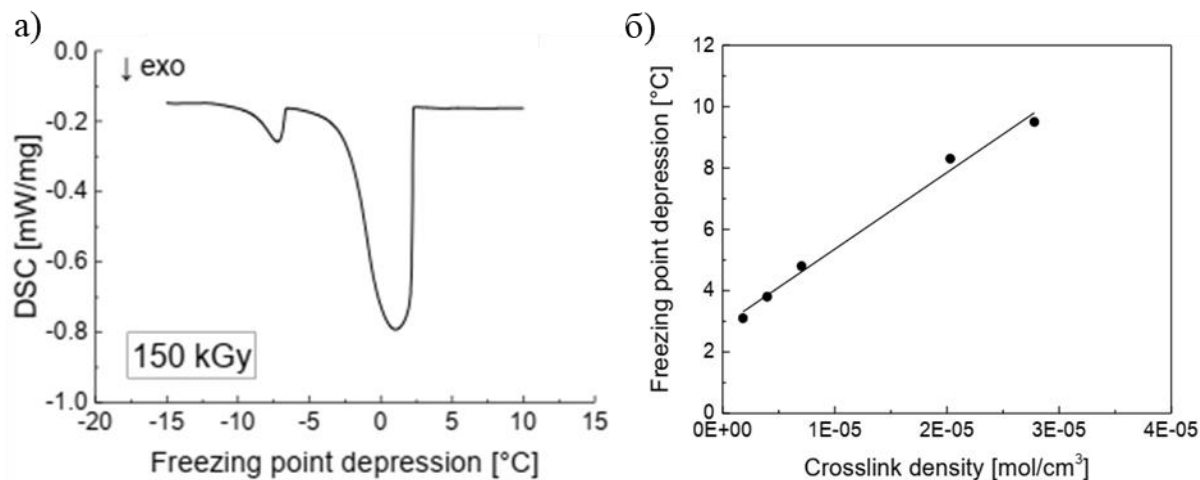


Рисунок 1.21 – а) Кривая охлаждения циклогексана в составе полимерного геля сшитого стирол-бутадиенового каучука, облученного ускоренными электронами. Доза облучения – 150 кГр; б) Корреляция между понижением точки замерзания циклогексана и плотностью сшивки образцов облученного стирол-бутадиенового каучука, определенной методом равновесного набухания [127].

1.3.2.4 Прочие косвенные методы

Можно также упомянуть о существовании прочих, получивших меньшее распространение, методов определения плотности сшивки. Это, например, метод измерения потери энергии при прохождении электромагнитных волн ультравысокой частоты через полимерный материал [128]; метод измерения интенсивности фотолюминесценции [129]; метод определения молекулярной подвижности с помощью электронного парамагнитного резонанса [130]; метод основанный на эффекте дипольной корреляции и остаточном дипольном взаимодействии (ЯМР) [100, 131]; метод измерения характеристической вязкости [132] и метод определения давления при проникновении зонда атомно-силового микроскопа [132].

Резюмируя изложенное в этом разделе, следует подчеркнуть, что несмотря на, казалось бы, большое многообразие методов определения плотности сшивки, выбор метода для каждого конкретного случая, как правило, существенно ограничен. Это может быть продиктовано различными факторами, включая природу сшитого полимера, способ сшивки, способность ко взаимодействию с различными растворителями, а равно и доступность метода и т.д.

Среди методов определения плотности сшивки в первую очередь интерес представляют прямые методы, не требующие эталонных образцов. Однако значения искомой величины, определенной разными прямыми методами для одного и того же образца, нередко сильно различаются, что связано как с использованием при ее расчете из данных эксперимента различных упрощенных физических моделей и грубых приближений, так и погрешностью самих измерений. Поэтому поиск новых решений рассмотренной проблемы остается актуальным.

Глава 2. Методы изучения кинетики кристаллизации полимеров

В настоящей главе описан методологический аспект исследований кинетики кристаллизации полимеров из расплава. В первом разделе рассмотрены методы, успешно применяемые при изучении кристаллизации линейных полимеров. Второй раздел посвящен рассмотрению существующего положения дел в вопросе изучения кинетики кристаллизации сшитых полимеров.

2.1 Экспериментальные методы изучения кинетики кристаллизации

2.1.1 Дилатометрический метод

Наиболее ранние опубликованные работы по измерению общей (валовой) скорости кристаллизации полимеров относятся к первой половине прошлого века [133–138]. В них Беккедаль, Вуд, Манделькерн и ряд других исследователей фиксировали изменения объема, происходящие в ходе кристаллизации натурального каучука из расплава в изотермических условиях, при помощи жидкостного дилатометра. Инструмент представляет собой цилиндрическую трубку или колбу с припаянной длинной градуированной капиллярной трубкой. Внутри сосуда помещаются образцы полимера с известными значениями массы и плотности, определенными при комнатной температуре. В качестве рабочей жидкости чаще всего использовалась ртуть, а также вода, солевые растворы, ацетон и смеси спирта с водой различного состава с заранее определенными коэффициентами теплового расширения [133, 137]. Критериями выбора жидкости служат ее рабочий температурный диапазон, а также несмачиваемость полимера, его неспособность размягчаться, набухать в жидкости или поглощать ее.

После завершения необходимой подготовки выполняется температурная программа, включающая нагревание сосуда с образцом, сопровождающееся плавлением, быстрое охлаждение до некоторой температуры T_c и выдерживание сосуда при T_c , в ходе которого фиксируются изменения объема системы во времени. Результатом проведения таких процедур является получение зависимости

удельного объема (или относительного изменения объема) образца от времени при постоянной температуре (изотерма кристаллизации).

С помощью метода дилатометрии было показано, что изотермы кристаллизации имеют сигмоидальный вид и могут быть описаны следующими уравнениями экспоненциального вида [134, 135, 137, 139–143]:

$$(V_t - V_f) / (V_0 - V_f) = \exp(-Kt^n) \quad (2.1.1),$$

где V_t – удельный объем в момент времени t , V_f – конечный удельный объем, V_0 – удельный объем в момент времени $t = 0$, n – показатель Аврами, отражающий характер роста кристаллитов и принимающий значения от 1 до 4, K – константа скорости кристаллизации, зависящая от температуры. Уравнение (2.1.1) является одним из вариантов уравнения, названного в честь пяти исследователей: Джонсона, Мела, Аврами, Ерофеева, Колмогорова (ДМАЕК) [144]. Левая часть уравнения (2.1.1) отражает степень завершенности фазового перехода (от 0 до 1) и в случае дилатометрического анализа может быть сведена к уравнению (2.1.2), принимая во внимание линейную взаимосвязь объема V и высоты уровня жидкости h , измеренной на градуировочной шкале:

$$(h_t - h_f) / (h_0 - h_f) = \exp(-Kt^n) \quad (2.1.2),$$

где h_t – высота уровня жидкости в момент времени t , h_f – конечная высота уровня жидкости, h_0 – высота уровня жидкости в момент времени $t = 0$.

Кривую изотермы кристаллизации на временной шкале условно можно разделить на три участка (Рисунок 2.1). На первом участке значение кристалличности нулевое и ее изменение со временем не наблюдается. Далее следует область экспоненциального роста, сменяемая стадией медленного повышения кристалличности, которая не имеет явного окончания и обычно ограничивается длительностью эксперимента.

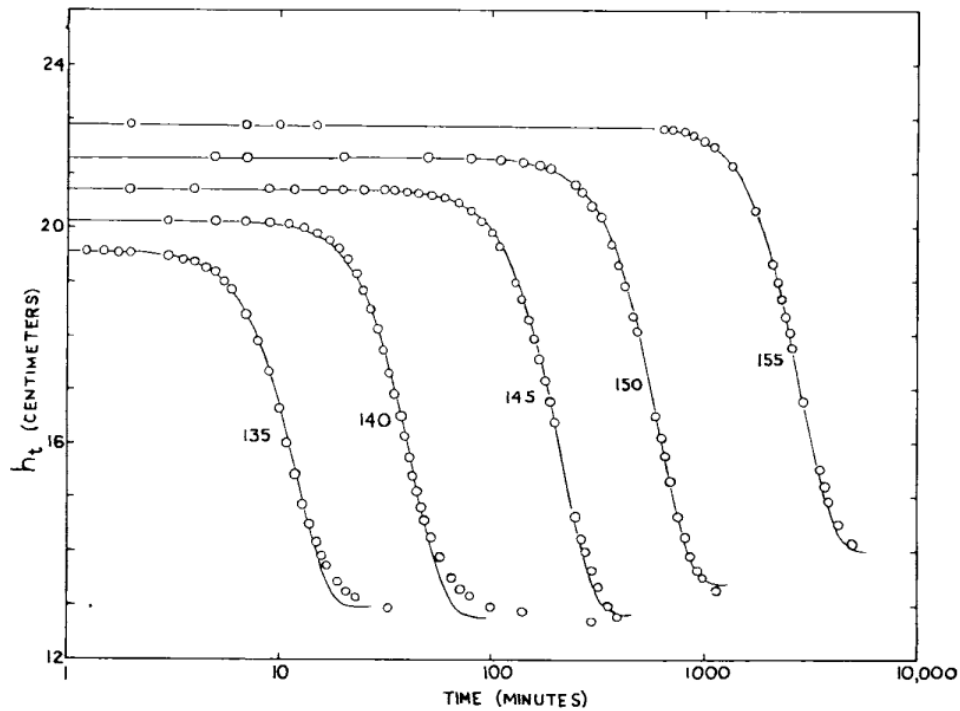


Рисунок 2.1 – Изотермы кристаллизации полипропилена, полученные методом дилатометрии [143]. Значения температуры кристаллизации для каждой кривой приведены в °С. Кружки – экспериментально полученные значения, сплошные кривые – результат аппроксимации с помощью уравнения 2.1.2 с учетом $n = 3$.

Начальный участок кривой соответствует образованию зародышей и кристаллитов малой величины, что сопровождается очень малыми изменениями объема, к которым метод дилатометрии нечувствителен. Длительность этого участка может увеличиться с минут до часов при разнице в температуре кристаллизации всего в один кельвин [5, 134]. Это обусловлено высоким температурным коэффициентом скорости кристаллизации, что в наибольшей степени проявляется вблизи температуры плавления. Снижение температуры изотермы (рост переохлаждения) приводит к значительному увеличению общей скорости кристаллизации. Согласно классической теории нуклеации, по достижению некоторой температуры должно происходить замедление общей скорости кристаллизации, вызванное преобладанием фактора повышения вязкости системы над фактором падения критического радиуса зародыша [145]. Такое поведение было экспериментально подтверждено для ряда полимеров (Рисунок 2.2) [134, 146–148].

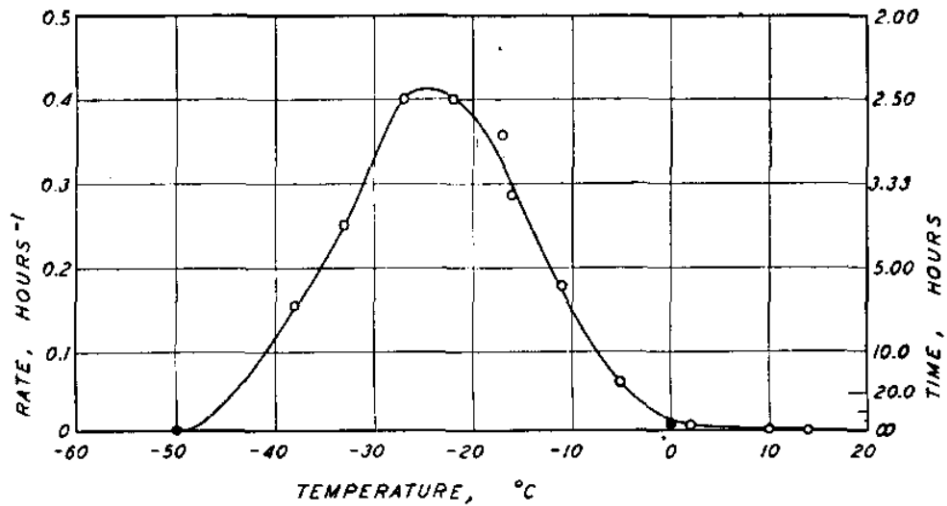


Рисунок 2.2 – Температурная диаграмма скорости кристаллизации натурального каучука [134]. Скорость кристаллизации охарактеризована как величиной, обратной полупериоду кристаллизации (вертикальная шкала слева), так и значениями полупериода кристаллизации (вертикальная шкала справа).

Помимо длительности начального участка, изменение температуры и значения K в связи с ним отражается и на наклоне сигмоид: с увеличением температуры наклонный участок становится более пологим. Вследствие этого при изучении температурных зависимостей общей скорости кристаллизации в качестве кинетического параметра, не зависящего от параметра n , часто используется время $\tau_{1/2}$ (полупериод), необходимое для завершения фазового перехода наполовину [143]:

$$K = (\ln 2) / (\tau_{1/2})^n \quad (2.1.3).$$

Значение полупериода кристаллизации $\tau_{1/2}$, например для натурального каучука, в области температурного максимума находится в пределах 2-3 часов (Рисунок 2.2) [134]. В то же время для ряда других полимеров в области глубокого переохлаждения индукционный участок на кривых изотерм не наблюдался [142, 148, 149], и уже в 50–60-е годы прошлого столетия стали очевидными ограничения в экспериментальном изучении кинетики кристаллизации ряда быстро кристаллизующихся полимеров с помощью дилатометрии [5, 143]. Это послужило причиной поиска альтернативных экспериментальных методов.

2.1.2 ИК-спектральный анализ

Одним из первых предложенных альтернатив методу дилатометрии является метод анализа изменений в колебательных спектрах, происходящих в ходе кристаллизации полимера [139, 148–151]. Для применения этого метода в первую очередь необходимо произвести выбор полос поглощения, чувствительных к изменению степени кристалличности.

Количественная оценка степени кристалличности может быть основана на соотношении значений интенсивности или площади двух полос, одна из которых чувствительна к наличию кристаллической фазы, а другая – к аморфной. Как правило, в спектре это приводит к наличию так называемой синхронной перекачки двух сигналов [152–154]. При этом в зависимости от природы полимера такие изменения могут происходить в разных областях спектра. Критериями выбора характеристических полос спектра является их высокая интенсивность (высокое соотношение сигнал/шум) и высокое разрешение (слабо выраженное перекрытие с соседними полосами). Кроме того, важно учитывать, что, к примеру, в методе нарушенного полного внутреннего отражения интенсивность сигнала поглощения зависит от волнового числа из-за разницы в глубине проникновения инфракрасного излучения в толщу образца. В таком случае расположение выбранных полос должно быть как можно более близким, чтобы свести к минимуму изменения абсолютной интенсивности поглощения из-за стороннего фактора.

Вторым немаловажным аспектом метода является температурная программа и ее инструментальное оформление. Одним из вариантов является нагревание образца в виде тонкой пленки до температуры выше точки плавления с последующим быстрым охлаждением до заданной температуры [151, 155]. Второй вариант предполагает изучение кинетики холодной кристаллизации, протекающей при нагревании полимера выше температуры его стеклообразного перехода [156]. Для этого предварительно быстро охлажденный из расплава образец нагревается до заданной температуры и затем выдерживается в течение некоторого времени. Следует отметить, что возможно изучение тех полимеров, кристаллизация которых

протекает за значительно большее время, чем охлаждение или нагревание образца. Как будет показано ниже, полупериод кристаллизации для ряда полимеров вдали от температуры плавления может составлять секунды и даже доли секунд, вследствие чего зарегистрировать начальный участок изотермы кристаллизации не удастся без использования особых подходов (работа с образцом на микрочипе). Кроме того, вследствие падения оптической плотности с ростом температуры, а также трудностей, связанных с термостатированием образца в ходе измерения при высоких температурах, спектральный анализ удобен в большей мере для исследования кинетики кристаллизации в области глубокого переохлаждения [139].

2.1.3 Метод оптической поляризационной микроскопии

Почти одновременно с развитием дилатометрического анализа кинетики кристаллизации получил распространение принципиально иной метод, основанный на прямом наблюдении за ростом сферолитов [149, 157–161]. Существенное отличие метода заключается в том, что он позволяет отслеживать во времени стадии образования и роста зародышей отдельно друг от друга. Это, в свою очередь, становится возможным благодаря способности кристаллитов изменять угол вращения плоскости поляризации при прохождении через них плоскополяризованного света, что делает их отличимыми на фоне аморфной фазы.

Типичная процедура эксперимента выглядит следующим образом. С помощью микротомы либо прессованием между стеклами готовится тонкий слой образца [139, 160, 162, 163]. Далее производится его полное плавление и последующий быстрый перенос в металлический термостатируемый держатель со сквозным отверстием, предназначенным для наблюдения под оптическим микроскопом. В ходе наблюдения регистрируются число и линейные размеры образующихся зародышей путем получения микрофотографий через определенные промежутки времени. Кроме того, в качестве характеристики кристалличности может быть использовано отношение площади на микрофотографии, занимаемой сферолитами, к общей площади микрофотографии [164].

На основе результатов измерений скорость кристаллизации в общем случае вычисляется согласно уравнению [165, 166]:

$$dX_c / dt = (\rho_c / \rho) 4\pi R^2 N_s v_{cs} (dR / dt) \quad (2.1.4),$$

где X_c – степень кристалличности, ρ_c – плотность кристалла, ρ – плотность полимера, R – радиус сферолита, N_s – число сферолитов в единице объема, v_{cs} – объемная доля кристаллической части сферолита. Производная функции R по времени t – средняя скорость роста сферолита.

В серии работ на примере ряда полимеров было экспериментально продемонстрировано, что независимо от температуры изотермы скорость роста сферолитов G , измеряемая в единицах μ/c или $\mu/мин$, постоянна во времени до момента столкновения с фронтом кристаллизации другого сферолита (Рисунок 2.3) [149, 161, 162, 167–170]. Кривые изотерм зародышеобразования по виду идентичны изотермам общей кристаллизации за исключением того факта, что за экспоненциальным скачком следует участок плато [149, 162, 163, 167]. Температурные зависимости общей скорости кристаллизации и скорости линейного роста сферолитов имеют схожий вид с явно выраженным температурным максимумом и лишь смещены друг от друга по шкале температуры [168].

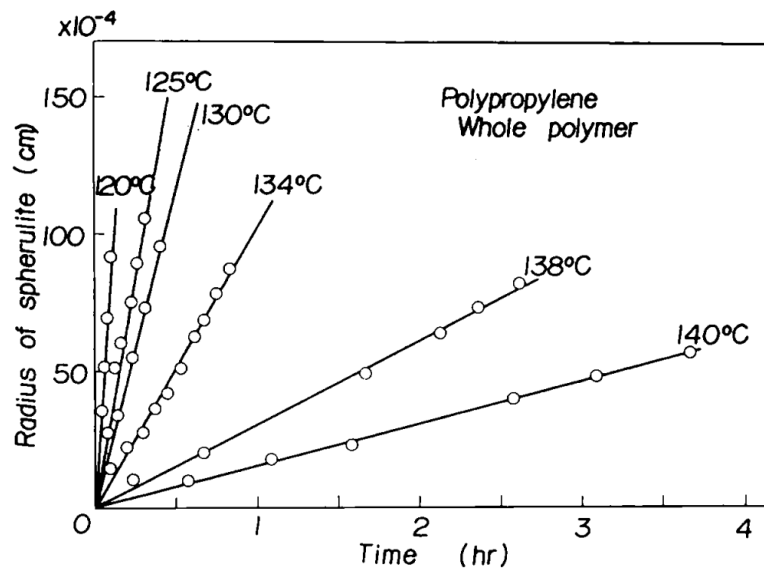


Рисунок 2.3 – Зависимость радиуса сферолита от времени, полученная с помощью метода оптической поляризационной микроскопии, для полипропилена при различной температуре [149].

Ранее было отмечено, что визуальное наблюдение за ростом кристаллов ограничено умеренной степенью кристалличности, когда в системе еще есть свободный объем и не происходит взаимного перекрывания сферолитов при столкновении их фронтов кристаллизации [5, 164]. Как и во многих других методах, ограничена возможность исследований быстро кристаллизующихся полимеров, ограничивающим фактором также может быть недостаточная разрешающая способность микроскопа [170]. Тем не менее, микроскопические исследования кристаллизации являются прямыми и способны дать такую дополнительную информацию, как плотность зародышей, распределение сферолитов по размеру, позволяют дифференцировать стадии зародышеобразования и роста, а также разные по строению сферолиты [161].

2.1.4 Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Наиболее широкое распространение среди методов анализа фазовых переходов полимеров получил разработанный в 60-х годах метод дифференциальной сканирующей калориметрии [171, 172]. Причинами такой популярности стали сразу несколько факторов, среди которых высокая чувствительность метода, сравнительная простота и надежность, стандартизация технологической оснастки и коммерческая доступность оборудования. Дополнительным фактором стала успешная адаптация накопленного исследователями опыта и ранее разработанных подходов, рассмотренных нами выше.

Принцип метода ДСК основан на измерении температурного отклика материала на его нагревание [173]. Измерительная система состоит из приборного компьютера и двух одинаковых ячеек (тиглей), одна из которых содержит образец массой в несколько миллиграммов, а вторая является ячейкой сравнения и остается пустой либо содержит эталонный образец. Задачей приборного компьютера является мониторинг температуры ячеек и необходимого количества подводимого тепла к ячейке образца/сравнения для компенсации возникающей разности температур. Иными словами, отслеживается теплоемкость образца в каждый

момент времени при заданном температурном режиме, что позволяет, в частности, наблюдать за протеканием фазовых переходов [174].

Метод ДСК позволяет проводить измерения с использованием различных температурных программ, состоящих из изотермических, неизотермических и термомодулируемых сегментов [173]. Абсолютная степень кристалличности полимера χ_c , достигнутая после окончания программы, может быть определена путем последующего нагревания образца и нахождения значений энтальпии плавления образца ΔH_f , определенной при температуре плавления T_m , и энтальпии плавления полностью кристаллического образца ΔH_f° , измеренной при равновесной температуре плавления T_m° [175, 176]:

$$\chi_c(\%) = \Delta H_f(T_m) / \Delta H_f^\circ(T_m^\circ) \times 100\% (2.1.5).$$

Значения энтальпии плавления полностью кристаллического образца ΔH_f° можно найти в справочной литературе или определить самостоятельно путем экстраполяции регрессионной функции линейного вида, построенной на основе множества экспериментальных точек [177].

При изучении кинетики кристаллизации, когда речь идет о наблюдении за кристалличностью во времени, часто используется относительная степень кристалличности φ (или закристаллизованности образца) [178]. В этом случае все значения энтальпии плавления $\Delta H_f(T_m)$ нормируются на максимально возможную степень кристалличности данного образца $\Delta H_f^{\max}(T_m)$:

$$\varphi(\%) = \Delta H_f(T_m) / \Delta H_f^{\max}(T_m) \times 100\% (2.1.6).$$

Таким образом, относительная степень кристалличности φ принимает значения от 0 до 1, аналогично степени завершенности фазового перехода в методе дилатометрии, выраженной через объем или высоту жидкости (уравнения 2.1.1 и 2.1.2).

Анализ кинетики изотермической кристаллизации обычно проводится на основе температурных программ, отличающихся между собой температурой изотермы (отжига) T_c . Температурные программы состоят из ряда последовательных циклов, в каждом из которых при постоянстве прочих

параметров варьируется длительность изотермического сегмента. После выполнения изотермического сегмента программы производится измерительное нагревание с постоянной скоростью до достижения полного плавления образца. В ходе анализа полученных ДСК-термограмм для расчета степени кристалличности по одной из формул (2.1.5 – 2.1.6) определяется энтальпия плавления полимера ΔH_f путем вычисления площади пика плавления, наблюдаемого в области T_m . В конечном счете проводится построение изотерм, параметризация которых производится с помощью ранее упомянутого уравнения ДМАЕК или его модификации [179], учитывающей протекание вторичной кристаллизации [180]:

$$\Delta H_f = \Delta H_{nk\infty} \left(1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau_{1/2}} \ln 2 \right)^{n_k} \right) + A_2 \ln \left(\frac{t}{\tau_{1/2}} \right) \times \frac{1}{2} \left(\frac{|t - \tau_{1/2}|}{t - \tau_{1/2}} + 1 \right) \quad (2.1.7),$$

где $\Delta H_{nk\infty}$ – энтальпия плавления первичных кристаллов к моменту окончания стадии первичной кристаллизации, $\tau_{1/2}$ – полупериод кристаллизации, n_k – показатель Авраами, A_2 – параметр, отражающий скорость вторичной кристаллизации. При нулевом значении A_2 уравнение (2.1.7) представляет собой исходное уравнение ДМАЕК и описывает исключительно первичный рост кристаллов.

Метод ДСК может быть использован при анализе кинетики кристаллизации, протекающей в неизотермических условиях – при охлаждении с постоянной скоростью [181]. Температурная программа такого эксперимента состоит из циклов, включающих охлаждение из расплава с переменной скоростью и измерительного нагревания с постоянной скоростью. Значения общей скрытой теплоты плавления, включающей как энтальпию плавления всех кристаллических форм полимера, так и тепловой эффект холодной кристаллизации, используются в расчете относительной степени кристалличности образца, достигнутой к моменту конца охлаждения. Из полученной зависимости относительной степени кристалличности от скорости охлаждения может быть определена критическая скорость охлаждения, которая характеризует минимальную скорость охлаждения,

необходимую для полного подавления образования кристаллов. Этот параметр является важным с точки зрения технологии пост-обработки полимеров.

Завершая рассмотрение возможностей метода ДСК, важно отметить, что имеющиеся подходы опять-таки нередко упираются в ограничения, связанные с высокой скоростью кристаллизации многих полимеров [178]. Было экспериментально показано, что критические скорости охлаждения ряда ключевых представителей класса полимеров, таких как полипропилен, полиамиды (ПА-6, ПА-6,6, ПА-11 и др.) и ряд полиэфигов (полиэтилентерефталат, полибутилентерефталат, поликапролактон, полиэфирэфиркетон) составляют несколько сотен и даже десятки и сотни тысяч К/мин (Таблица 2.1) [171]. Поэтому даже предельные контролируемые скорости в методе классической ДСК (60 К/мин – 300 К/мин) с использованием образцов минимально допустимой массы не всегда позволяют обеспечить наблюдение за процессом изотермической кристаллизации из расплава, особенно в области глубокого переохлаждения [178, 182, 183]. Вследствие этого многие предыдущие исследования проводились, основываясь не на прямых экспериментальных результатах, а на теоретических моделях неизотермической кинетики кристаллизации, использующих результаты анализа кривых охлаждения, а также подходах, предсказывающих критические скорости охлаждения методом экстраполяции зависимости температуры кристаллизации от скорости охлаждения [178, 182, 184–195].

Таблица 2.1 – Критические скорости охлаждения ряда полимеров, необходимые для аморфизации из расплава [171].

Полимер	Критическая скорость охлаждения, К/с
Полиэтилен высокой плотности (HDPE)	> 1 000 000
Политетрафторэтилен (PTFE)	> 1 000 000
Поливинилиденфторид (PVDF)	100 000
Изотактический полипропилен (iPP)	1 000
Изотактический полибутилен-1 (iPB-1)	10

Полиамид 6 (РА 6)	150 – 500
Полиамид 11 (РА 11)	500
Полиамид 6,6 (РА 66)	500 – 1 800
Полиамид 4,10 (РА 410)	2 000
Полиамид 4,6 (РА 46)	8 000
Полиэтилентерефталат (РЕТ)	2 – 3
Полибутилентерефталат (РВТ)	200
Поликапролактон (РСL)	500
Полилактид (РLЛА)	0,5
Полибутиленсукцинат (РBSu)	70
Полибутиленнафталат (РВN)	6 000
Полиэфирэфиркетон (РЕЕК)	100

Опираясь на вышесказанное, можно условно выделить две группы полимеров, различающиеся по скорости кристаллизации: медленно и быстро кристаллизующиеся. Определяющим критерием при такой классификации может служить критическая скорость охлаждения. В случае, если критическая скорость охлаждения не превышает доступный диапазон скоростей охлаждения в методе классической ДСК, то полимер можно считать медленно кристаллизующимся; в противном случае – быстро кристаллизующимся.

2.1.4.1 Метод быстрой сканирующей калориметрии (БСК)

Преодоление вышеупомянутых ограничений в методе классической ДСК стало возможным благодаря внедрению технологий микроэлектроники и чип-сенсоров, что было реализовано в методе быстрой сканирующей калориметрии. Основная идея этого решения заключается в миниатюризации не только образца, но и всей измерительной системы до размеров в несколько сотен микрон (толщиной в сотни/тысячи нанометров) [173, 196–198]. Благодаря этому, а также отсутствию каких-либо тиглей между ячейкой и образцом, удалось существенно снизить абсолютную теплоемкость нагреваемых частей и увеличить термический

контакт образца с ячейкой. Это в конечном счете позволило добиться высоких контролируемых скоростей нагревания и охлаждения вплоть до $10^6 - 10^8$ К/с, а также существенно снизить время отклика с 1 с (для классической ДСК) до менее чем 1 мс [173, 199].

Новые возможности метода БСК позволили исследователям экспериментально определить не только скорость охлаждения, выше которой происходит подавление кристаллизации (первая критическая скорость), но также и скорость подавления гомогенной нуклеации (или вторая критическая скорость) ряда полимеров [200–205]. Если при охлаждении со скоростью выше первой критической на термограммах измерительного нагревания наблюдаются эффекты холодной кристаллизации и плавления, то при охлаждении со скоростью выше второй критической калориметрические кривые нагревания не содержат каких-либо эффектов.

Найденные значения критических скоростей охлаждения были использованы при выполнении температурных программ в экспериментах по изучению кинетики изотермической кристаллизации. Для целого ряда гомополимеров метод БСК позволил охватить весь температурный диапазон кристаллизации (от температуры вблизи плавления до точки стеклования и несколько ниже) [200–203, 205–212]. Кроме того, полученные зависимости энтальпии холодной кристаллизации от предшествующей скорости охлаждения или длительности отжига позволили впервые экспериментально исследовать кинетику нуклеации в неизотермических и изотермических условиях соответственно.

С помощью метода БСК ранее было показано, что природа наблюдаемых множественных пиков плавления для некоторых полимеров обусловлена процессами реорганизации кристаллов, протекающей в ходе измерительного нагревания [213–221]. Этот процесс может быть кинетически подавлен с помощью высоких скоростей нагревания, доступных в методе, что позволяет исследователям избегать искажений при анализе состояния кристаллической фазы полимера, образовавшейся до начала нагревания.

Таким образом, метод БСК в настоящее время активно используется в изучении быстропротекающих процессов в различных полимерных системах. Кроме того, существует возможность совмещения БСК-эксперимента с одновременными измерениями спектроскопическими, дифракционными или микроскопическими методами прямо на чип-сенсоре [211, 214, 215, 220, 222–226].

В целом, список предложенных научным сообществом методов исследования кинетики кристаллизации довольно широк и включает помимо описанных нами метод рентгеновского рассеяния [148, 227, 228], метод гидростатического взвешивания [229], метод светорассеяния [230, 231], методы, основанные на анализе механических и реологических свойств материалов [139, 232] и др.

2.2 Кинетика кристаллизации и нуклеации сшитых полимеров

Вопрос о влиянии состава и структуры полимеров на протекание процессов кристаллизации и нуклеации был и остается актуальным на протяжении всего периода изучения кристаллизации полимерных материалов. Ранее на примере быстро кристаллизующихся полимеров с помощью метода БСК было показано влияние нуклеирующих добавок [179, 212, 220, 233], молекулярной массы полимера [212, 234], соотношения стереорегулярных звеньев [235] на кинетические параметры кристаллизации и нуклеации. Однако до настоящего времени новые возможности метода БСК не были нацелены на изучение кинетики кристаллизации и нуклеации сшитых полимеров.

Представления о том, что поперечные сшивки выступают в роли нерегулярностей структуры полимера, сформировались еще в середине прошлого века в результате рассмотрения сшитого гамма- и бета-облучением полиэтилена в работах Чарлзби, Манделькерна, Прайса [236–238]. Было экспериментально обнаружено, что с ростом поглощенной дозы облучения происходит падение значений таких параметров, как температура плавления, максимальная степень кристалличности, размер кристаллитов, а также линейная скорость роста

сферолитов, определенная с помощью поляризационной микроскопии. Такое поведение было объяснено увеличением вязкости с ростом количества сшивок в структуре, а также понижением фактической степени переохлаждения за счет падения равновесной температуры плавления. В работе, посвященной прямому изучению влияния плотности сшивки на скорость роста кристаллов полиизопрена, определенную методом электронной микроскопии [239], авторы связывают наблюдаемое ими падение скорости кристаллизации с тем, что вторичная нуклеация в сшитом полимере может замедляться вследствие сокращения длины способных к кристаллизации фрагментов цепи.

Стоит отметить, что подобные представления основываются на том предположении, что узлы сшивок распределены в аморфных областях полимера и не участвуют в образовании сферолитов или иных кристаллических форм [5, 11]. С помощью этого допущения дана трактовка наблюдаемым различиям формы изотерм кристаллизации образцов с различной концентрацией узлов сшивки, согласно которой причиной различий является уменьшение количества звеньев цепи, способных к кристаллизации. Поскольку это количество уменьшается и по ходу самой кристаллизации, то с увеличением времени наблюдаемые расхождения между изотермами будут увеличиваться. При добавлении в уравнение ДМАЕК параметра, учитывающего долю не кристаллизующегося компонента полимера w_B , были получены изотермы кристаллизации, приведенные на рисунке 2.4 [240]. Полупериод кристаллизации в таком случае увеличивается с увеличением w_B .

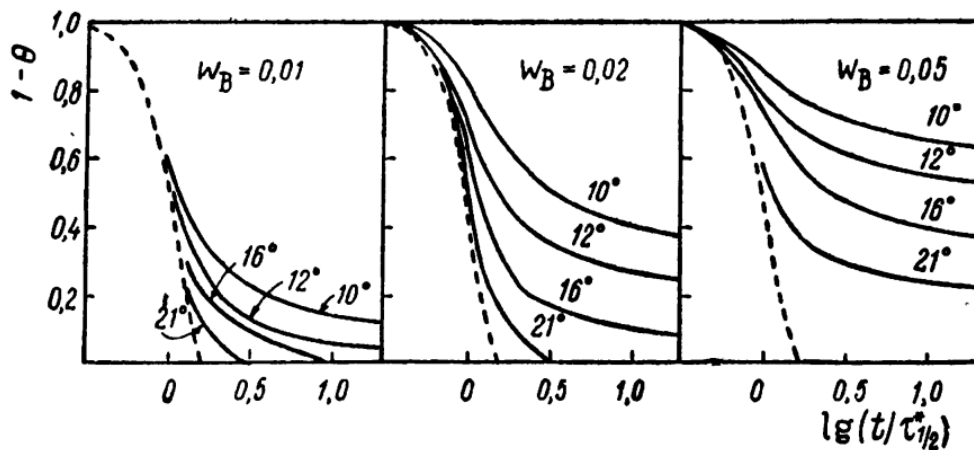


Рисунок 2.4 – Теоретические зависимости степени завершенности кристаллизации θ от времени $\lg(t/\tau_{1/2})$ [240] при различных значениях доли не кристаллизующегося

компонента w_B согласно уравнению ДМАЕК, где $\tau_{1/2}$ – полупериод кристаллизации для полимера без примесей (для него зависимости показаны пунктирными кривыми). Численные значения, представленные на графиках для каждой кривой, обозначают температуру переохлаждения.

Высказывалась и другая точка зрения об изменении скорости нуклеации и общей кристаллизации с ростом плотности поперечных связей. Предполагалось, что увеличение энергии когезии полимера с ростом плотности сшивки приводит к уменьшению энергии зародышеобразования (в отличие от энергии роста кристаллов), что в конечном счете должно ускорять процесс [11, 241]. По этой причине зависимость общей скорости кристаллизации от числа сшивок должна иметь экстремальный характер: первоначальное ускорение при минимальных значениях плотности сшивки сменяется замедлением при больших значениях вследствие более существенного падения скорости роста кристаллов. В пользу такого представления могут свидетельствовать некоторые работы, в которых влияние плотности сшивки на образования зародышей было оценено различными косвенными путями с применением метода классической ДСК [36, 242]. Здесь же можно упомянуть более ранние работы, посвященные изучению влияния различных факторов на кинетику кристаллизации полисилоксанов [243, 244]. Рассматривая влияние поперечных связей, авторы обнаружили ускорение кристаллизации при введении малых дозировок перекиси дикумила (до 1 % масс.). Серьезным недостатком этих исследований является влияние постороннего фактора – присутствие наполнителей (аэросил и белая сажа У-333), ускоряющих кристаллизацию. Кроме того, рассуждения авторов о густоте поперечных связей строго не обоснованы, поскольку эта величина (плотность сшивки) не была определена в указанных работах.

Таким образом, в результате анализа литературных источников было обнаружено, что обсуждение вопросов влияния плотности сшивки на кинетику кристаллизации и нуклеации сшитых полимеров обычно носит лишь частный или спекулятивный характер и не имеет экспериментальных подтверждений для

широкого круга полимеров вследствие прежде существовавших ограничений в возможностях прямых исследований быстрых процессов. Более того, некоторые такие обсуждения упираются в необходимость дополнительной информации о характере распределения сшивок в полукристаллическом полимере. Учитывая неоднозначность представлений о предмете вопроса, а также интерес к производству новых материалов на основе сшитых полимеров [245, 246], данную проблему стоит рассмотреть более детально, используя наиболее современный и разработанный для подобного рода задач метод БСК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава 3. Объекты и методы исследования

Объектами настоящего исследования являются быстро кристаллизующиеся линейные и сшитые полимеры различной химической природы: поликапролактон, полибутилентерефталат и полиамид-12. Для получения сшитых образцов в соответствии с природой полимеров были использованы три разных метода: свободно-радикальной пероксидной сшивки для поликапролактона, трехмерной поликонденсации для полибутилентерефталата и радиационный для полиамида. Концентрации сшивающих агентов/дозировки облучения были выбраны, основываясь на наиболее изученном в литературе диапазоне густоты сшивки, представляющем, как правило, наибольший интерес в связи с достижением оптимальных механических характеристик материалов.

3.1 Получение сшитых полимеров

3.1.1 Получение сшитого поликапролактона (PCL)

Серия образцов сшитого поликапролактона была получена методом свободно-радикальной пероксидной сшивки. Для этого коммерчески доступный PCL (Aldrich, средняя $M_n = 45000$ г/моль, плотность $\rho = 1,142$ г/см³) массой около 2 г и бензоилпероксид (BPO) (Sigma-Aldrich, 75%, содержит воду в качестве стабилизатора) были взяты в разных пропорциях (массовая доля BPO: 1, 3, 5, 7 и 10%), и растворены в дихлорметане (Компонент-Реактив, 99,85%) [247, 248]. После достижения однородности смеси растворитель был удален под вакуумом, после чего высушенная смесь PCL/BPO нагревалась до 145 °С и выдерживалась при этой температуре 60 минут.

3.1.2 Получение сшитого полибутилентерефталата (PBT)

Бутандиол-1,4 (БД) (Химпром, Россия, чистота ≥ 99 %) и глицерин (Вектон, Россия, чистота ≥ 99 %) сушили в вакууме при температуре 50 °С. Терефталоилхлорид (ТФХ) (Acros Organics, США, чистота ≥ 99 %), тетрабутоксид

титана (Башпродукт, Россия, чистота $\geq 99,5$ %), толуол (Компонент-реагент, Россия, чистота $\geq 99,85$ %), метанол (чистота $\geq 99,5$ %, Вектон, Россия) и 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропанол (ГФИП) (TCI Chemicals, Япония, чистота ≥ 98 %) использовались без дополнительной очистки. 1,1,2,2-тетрахлорэтан (ТХЭ) (Jenapharm Laborchemie Apolda, Германия) был очищен перегонкой при атмосферном давлении. Пиридин (Компонент-реагент, Россия, чистота $\geq 99,95$ %) выдерживался при кипячении с обратным холодильником над гидроксидом калия, а затем был очищен перегонкой при атмосферном давлении.

Серия образцов сшитого РВТ была приготовлена с помощью двухстадийной поликонденсации (Рисунок 3.1) [249] согласно ранее предложенным методикам, [48, 55]. Реакция была проведена в двухгорлой круглодонной колбе, оснащенной конденсатором, магнитной мешалкой и трубкой для подачи газа, через которую барботировался азот. Мольное соотношение реагентов составляло ТФХ: спирты (БД и глицерин): пиридин = 1: 1: 2.1. Пиридин использовался в качестве основания для смещения равновесия реакции в сторону продуктов путем нейтрализации выделяющегося хлористого водорода. БД, глицерин и пиридин добавляли к ТФХ, заранее растворенному в ТХЭ, при комнатной температуре. Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 6 ч. После процедуры к охлажденной реакционной смеси был добавлен метанол в качестве осадителя. Далее была проведена фильтрация суспензии с последующей промывкой осадка метанолом (50 мл), водой (500 мл) и сушкой под вакуумом при 50 °С.

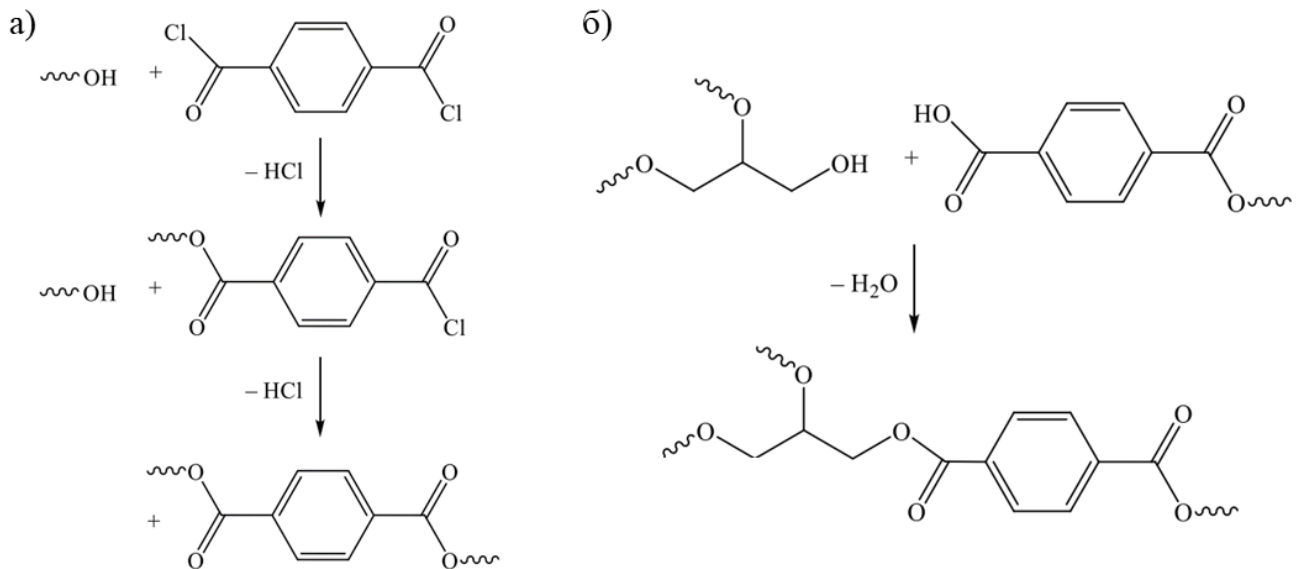


Рисунок 3.1 – а) Схема этерификации глицерина и 1,4-бутандиола терефталойлхлоридом на первом этапе синтеза; б) схема поликонденсации глицеринового фрагмента с терефталатным фрагментом на втором этапе синтеза.

На втором этапе синтеза каплю толуольного раствора тетрабутоксититана (в количестве 0,001 % от массы форполимера) смешивали с форполимером, полученным после проведенной этерификации. Смесь помещали в пробирку с азотом и нагревали до 90 °С в течение 15 минут. После этого емкость вакуумировали и температуру повышали до 250 °С. Поликонденсацию после этого проводили еще 3 часа. Полученные образцы сшитого РВТ промывали с помощью ГФИП, сушили и использовали в следующих экспериментах.

С помощью описанных процедур была получена серия образцов сшитого РВТ. Количества реагентов в исходных смесях приведены в таблице 3.1. Линейный образец несшитого РВТ также был получен в качестве эталона в результате аналогичного синтеза без добавления глицерина.

Таблица 3.1 – Состав исходных смесей, использованных при приготовлении образцов сшитого РВТ. Значения приведены в мольных долях.

Образец	ТФХ	БД	Глицерин	Глицерин:ТФХ
РВТ-0	0,5	0,500	0	0
РВТ-3	0,5	0,485	0,015	0,03

PBT-5	0,5	0,475	0,025	0,05
PBT-10	0,5	0,450	0,050	0,10
PBT-15	0,5	0,425	0,075	0,15
PBT-20	0,5	0,400	0,100	0,20

3.1.3 Получение сшитого полиамида-12 (РА-12)

Серия образцов сшитого РА-12 была получена методом облучения ускоренными электронами. Для этого на первом этапе коммерчески доступный РА-12 (Aldrich, плотность $\rho = 1,01 \text{ г/см}^3$) в виде гранул был подвергнут сушке при 80 °С. Далее методом литья под давлением была получена шайба толщиной $4,0 \pm 0,3$ мм, которая была разделена на несколько образцов массой 260 – 280 мг, один из которых был оставлен в качестве эталона линейного РА-12.

Облучение РА-12 проводилось на ускорителе электронов – микротроне МТ-25 (Лаборатория ядерных реакций, ОИЯИ, г. Дубна). Образцы размещались на радиаторе, изготовленном из алюминиевого сплава Д16Т, в целях поддержания их постоянной температуры и расчета накопленного заряда и дозы облучения. Энергия испускаемых ускоренных электронов – 4 МэВ, средний ток пучка электронов – 1 – 1,3 $\mu\text{А}$, мощность дозирования – 2200 Гр/с. Температура в ходе облучения поддерживалась в диапазоне 40 – 80 °С. Для равномерного облучения образцы поворачивали противоположной стороной по отношению к источнику после накопления половины целевой дозы. В таблице 3.2 приведены значения длительности облучения образцов и поглощенной дозы.

Таблица 3.2 – Длительность и поглощенная доза облучения образцов РА-12.

Наименование образца	Длительность облучения, с	Поглощенная доза, кГр
РА-12_0 (0 кГр)	–	–
РА-12_1 (50 кГр)	45	51
РА-12_2 (200 кГр)	177	200
РА-12_3 (300 кГр)	265	299

РА-12_4 (400 кГр)	355	401
РА-12_5 (600 кГр)	535	603

3.2 Методы исследования полимеров

3.2.1 Метод равновесного набухания

Плотность сшивки PCL была определена методом равновесного набухания в растворителе [248]. Образцы массой около 0,2 г промывались в толуоле (Компонент-Реактив, 99,85%) с использованием экстрактора Сокслета в течение 8 ч, а затем выдерживались в толуоле для достижения равновесного состояния при 25 °С в течение 48 ч. С помощью аналитических весов была определена масса набухшего PCL m , затем образец сушился в вакууме и повторно взвешивался для фиксирования массы сухого полимера m_p . Для каждого соотношения PCL/ВРО описанные процедуры повторялись четырехкратно с использованием новых проб образцов с целью получения среднего значения объемного коэффициента набухания:

$$Q = \frac{m_p / \rho_p + (m - m_p) / \rho_s}{m_p / \rho_p} \quad (3.1),$$

где $\rho_s = 0,862 \text{ г/см}^3$ и $\rho_p = 1,142 \text{ г/см}^3$ – плотности толуола и полимера соответственно. При повторных экспериментах по набуханию с одним и тем же образцом значения Q существенно не изменялись.

Плотность сшивки была рассчитана по уравнению Флори-Ренера (1.3.1) с учетом следующих данных: молярный объем толуола $V_s = 1,06 \times 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}$, $\chi = 0,10$. Параметр χ найден из расчета с использованием уравнения 1.3.4 с подстановкой литературных значений параметров Гильдебранда для PCL при 25°С $\delta_p = 19,7 \text{ МПа}^{1/2}$ [250] и толуола $\delta_s = 18,2 \text{ МПа}^{1/2}$ [251].

Плотность сшивки РА-12 была определена по идентичной методике. В качестве растворителя использовался ГФИП. Для расчета плотности сшивки по уравнению 1.3.1 были использованы следующие величины: молярный объем ГФИПа $V_s = 1,05 \times 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}$, $\chi = 0,04$. Параметр взаимодействия χ был вычислен

по уравнению 1.3.4 с использованием литературных значений параметров Гильдебранда для РА-12 при 25°C $\delta_p = 19,7 \text{ МПа}^{1/2}$ [252] и ГФИПа $\delta_s = 23,1 \text{ МПа}^{1/2}$ [252].

3.2.2 Анализ гель-фракции

Образцы облученного ускоренными электронами РА-12 были проанализированы на содержание гель-фракции с целью оценки влияния облучения на соотношение степеней протекания процессов сшивки и деструкции. Для этого пробы образцов сшитого РА-12 массой 60-90 мг промывались в ГФИП с использованием экстрактора Сокслета в течение 8 ч и затем дополнительно выдерживались в растворителе в течение 48 ч. Далее проводилась сушка образцов в вытяжном шкафу и затем в вакуумном сушильном шкафу при $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$. Значения массы сухого образца до и после промывки (m_0 и m_1 соответственно) использовались для вычисления массовой доли гель-фракции G (%):

$$G(\%) = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% (3.3).$$

Описанные процедуры проводились трижды для каждого образца с расчетом средних значений G (%).

3.2.3 ^1H ЯМР спектроскопия

Плотность сшивки образцов сшитого РВТ была определена путем анализа интегральных интенсивностей в спектрах ЯМР [249]. К полученным образцам РВТ добавляли смесь растворителей: трифторуксусной кислоты (ТФУК) (Fisher BioReagents, Германия, чистота $\geq 99,5 \%$) и дейтерированного хлороформа CDCl_3 (CIL, Inc., США, чистота $\geq 99,8 \%$) в объемном соотношении 7:2. Несшитый РВТ и образцы форполимеров, полученные после первой стадии этерификации, образовывали гомогенные растворы, в то время как образцы, собранные после второй стадии, образовывали гели, которые оставляли в растворителе для набухания в течение 24 часов.

Одномерные спектры ЯМР ^1H были получены с помощью ЯМР-спектрометра Bruker Avance III 600 МГц (Bruker, США), оснащенного стандартным зондом TXI с обратным z-градиентом (5 мм). Для получения спектров была использована последовательность импульсов zgpgw5 с 64 сканированиями, 4 фиктивными сканированиями, коэффициентом усиления приемника 6, временем регистрации 2,28 с и временем релаксации 2 с. Все эксперименты проводились при температуре 298 К. Данные ЯМР-анализа были обработаны с помощью программного обеспечения TopSpin 3.6.1 (Bruker Biospin Corporation, Массачусетс, США). Отнесение химических сдвигов было произведено в соответствии с предыдущим исследованием сополимеров полибутилентерефталата и глицерина [50].

3.2.4 Инфракрасная спектроскопия

Степень кристалличности РВТ может быть оценена с помощью метода инфракрасной спектроскопии [152, 154]. Количественная оценка может производиться исходя из соотношений интенсивности или площади некоторых конкретных спектральных полос согласно закону Бугера-Ламберта-Бера. При этом использование метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), в отличие от просвечивающей ИК-спектроскопии, исключает необходимость контроля толщины образца и позволяет уменьшить объем требуемого для анализа образца. Вместе с этим метод НПВО характеризуется пониженным отношением сигнал/шум, а интенсивность сигнала зависит от степени контакта образца с поверхностью кристалла. Это, в свою очередь, требует ровной поверхности образца или его равномерного нанесения при достаточной степени дисперсности вещества.

Для характеристики сшитого РВТ были получены ИК-спектры с применением метода НПВО [253]. Образцы линейного и сшитого РВТ были охлаждены жидким азотом и измельчены с помощью шаровой мельницы для обеспечения хорошего контакта образца с поверхностью чувствительного элемента приставки НПВО. ИК-спектры были записаны с помощью спектрометра Invenio S (Bruker, США), оснащенного приставкой НПВО A529P MIRacle (Bruker Optics) с

кристаллом ZnSe. Диапазон измеряемых частот составлял от 700 до 4000 см^{-1} , спектральное разрешение – 4 см^{-1} , количество накоплений спектра – 64. Образцы помещались непосредственно на поверхность чувствительного элемента НПВО, все измерения проводились при постоянной температуре 298 К. Разложение спектральных сигналов на составляющие компоненты осуществлялось с помощью программного обеспечения Fityk [254].

3.2.5 Атомно-силовая микроскопия (АСМ)

Изображения поверхности закристаллизованных образцов линейного и сшитого PCL были получены с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ). Кристаллическое состояние образцов было достигнуто путем их полного плавления между предметными стеклами и медленного охлаждения расплава на воздухе, после чего образцы были вырезаны с помощью микротомата. Получение АСМ-изображений проводилось в бесконтактном режиме в воздушной среде с помощью атомно-силового микроскопа Titanium (НТ-МДТ, Россия). Прибор оснащен многозондовым вращающимся картриджем с зондами CNG (НТ-МДТ, Россия), силовая константа которых находится в диапазоне от 3 до 10 Н м^{-1} , а резонансная частота от 120 до 150 кГц. Частота сканирования составляла 1 Гц. Все изображения были получены при температуре 298 К.

3.2.6 Дифференциальная сканирующая калориметрия

ДСК-кривые нагревания и охлаждения образцов линейного и сшитого поликапролактона (PCL) были получены с использованием приборов Mettler Toledo DSC 823 (Mettler Toledo, Швейцария) и Perkin Elmer Pyris 1 DSC (Perkin Elmer, Массачусетс, США) с доступными скоростями сканирования 5 – 200 К/мин (Рисунок 3.2а, б) [248]. Путем анализа кривых охлаждения из расплава и последующего нагревания со скоростями 10 К/мин были определены значения температуры и энтальпии кристаллизации и плавления. Кроме того, была охарактеризована кинетика кристаллизации в неизотермических условиях на основе кривых охлаждения из расплава со скоростями 10 и 20 К/мин.

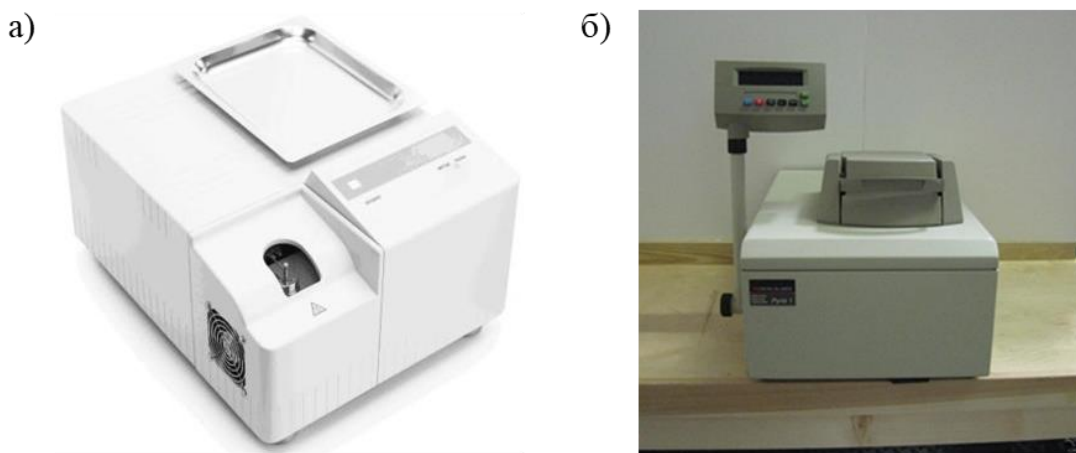


Рисунок 3.2 – Дифференциальные сканирующие калориметры: а) Mettler Toledo DSC 823; б) Perkin Elmer Pyris 1 DSC.

Кривые ДСК образцов PBT получены с помощью прибора Perkin Elmer DSC 8500 (Perkin Elmer, США) (Рисунок 3.3), оснащенного холодильником Intracooler 2 (Perkin Elmer, США) со скоростью потока азота 30 мл/мин^{-1} . Прибор был откалиброван по температуре и тепловому потоку в соответствии со стандартами высокой чистоты (индий и цинк). 7 – 10 мг пробы помещали в алюминиевый тигель (предварительно отожженный при температуре $350 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 минут).



Рисунок 3.3 – Дифференциальный сканирующий калориметр Perkin Elmer DSC 8500.

В типичном эксперименте образец нагревался со скоростью 10 К/мин до $250 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживался при конечной температуре в течение 3 минут для предварительного расплавления и стирания термической истории. После этого были выполнены последовательные сканирования с охлаждением и нагреванием в диапазоне температур от 100 до $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Скорость охлаждения составляла 5, 10, 20 и 40 К/мин . Скорость нагревания после первого охлаждения составляла 10 К/мин ,

а при последующих сканированиях нагревание проводилось со скоростью 20 К/мин. После каждого сканирования образец выдерживался при конечной температуре в течение 3 минут. Значения энтальпии и температуры плавления определяли по площади эндотермических пиков на сканах нагревания после наиболее медленного охлаждения (5 К/мин).

ДСК-анализ образцов сшитого РА-12 был выполнен с помощью прибора DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия) (Рисунок 3.4). Измерения проводились с использованием проколотых алюминиевых тиглей в потоке аргона со скоростью 240 мл/мин. Ошибка определения температуры и теплового потока не превышала 0,1 К и 3% соответственно. Сканирование проводилось в диапазоне температур от -50 до +250 °С при постоянной скорости нагревания – 10 К/мин и чередующихся скоростях охлаждения 5, 10, 15, 20 К/мин. Длительность промежуточных изотермических сегментов между неизотермическими составляла 5 минут.



Рисунок 3.4 – Дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix.

3.2.7 Быстрая сканирующая калориметрия

Эксперименты по изучению кинетики кристаллизации и нуклеации проводились с помощью метода БСК на приборах Flash DSC 1 (Рисунок 3.5а) и Flash DSC 2+ (Рисунок 3.5в) (Mettler Toledo, Швейцария) с чип-сенсорами UFS 1 и UFN 1 (Mettler Toledo, Швейцария) (Рисунок 3.5б, г). Чип-сенсор UFS 1 позволяет нагревать образцы со скоростью до 40 000 К/с и охлаждать со скоростью до 5000 К/с в температурном диапазоне от – 95 до +500 °С. Чип-сенсор UFN 1 обладает меньшими линейными размерами и изготовлен из более термостойких материалов,

что увеличивает диапазон возможных скоростей охлаждения до 40 000 К/с, нагревания до 50 000 К/с при доступном температурном диапазоне от – 95 до +1000 °С. Область низких температур достигается за счет оснащения приборов холодильной аппаратурой ТС-100 (Huber, Германия). Все измерения проводились в потоке сухого аргона особой чистоты (99,9995%) со скоростью 60 – 80 мл/мин.

Типичная масса образца в эксперименте составляет от 5 до 100 нг, что лежит далеко за пределами обнаружения аналитических весов (10 – 100 мкг). При необходимости масса образца может быть измерена косвенно, например, через отношение значений абсолютной теплоемкости, измеренной на чип-сенсоре, и удельной теплоемкости, измеренной с помощью классического ДСК.

Процедуры пробоподготовки проводились с использованием встроенного лабораторного оптического стереомикроскопа Leica M60 (Leica Microsystems, Германия) (Рисунок 3.5а, в) с увеличивающей способностью в 6,3 – 40 раз, а также инструментария, включающего микротом, металлический скальпель и тонкую медную проволоку для нанесения образца на чип-сенсор.

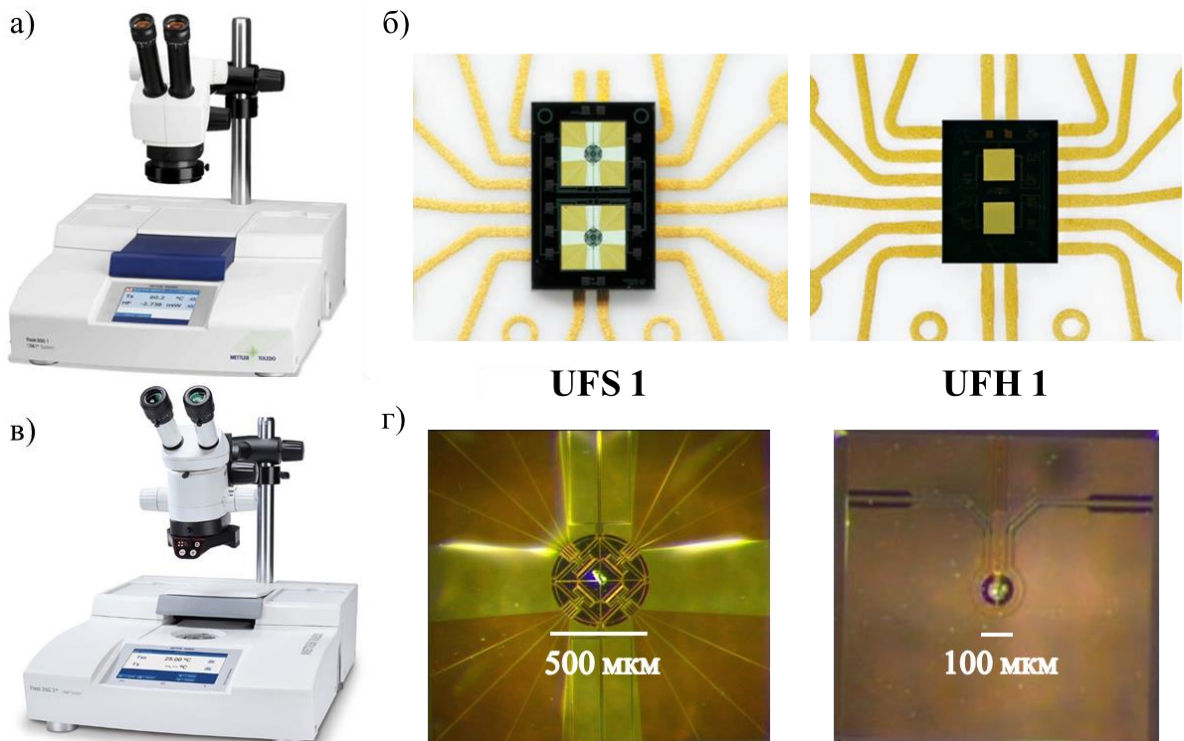


Рисунок 3.5 – а) Быстрый сканирующий калориметр Mettler Toledo FlashDSC 1; б) чип-сенсоры UFS 1 и UFH 1; в) быстрый сканирующий калориметр Mettler Toledo

FlashDSC 2+; г) микрофотографии измерительных ячеек чип-сенсоров UFS 1 и UFN 1 с приплавленными к поверхности образцами полимеров.

Кинетика кристаллизации и нуклеации сшитых полимеров была изучена как в неизотермическом режиме – в зависимости от скорости охлаждения, так и в изотермическом режиме – в зависимости от длительности и температуры изотермического сегмента программы.

3.2.7.1 Неизотермические эксперименты

В типичном эксперименте проводилось предварительное многократное плавление образца полимера в целях удаления термической истории и достижения хорошего теплового контакта с чип-сенсором. После этого последовательно проводились циклы, включающие нагревание с фиксированной скоростью выше температуры плавления образца T_m и охлаждение с различными скоростями, изменяющимися в диапазоне нескольких порядков, до температуры ниже области стеклообразного перехода. После каждого нагревания/охлаждения выполнялись короткие изотермические сегменты (0,03 – 0,3 с) при конечной температуре в целях стабилизации температуры образца. Общая схема температурной программы приведена на рисунке 3.6.

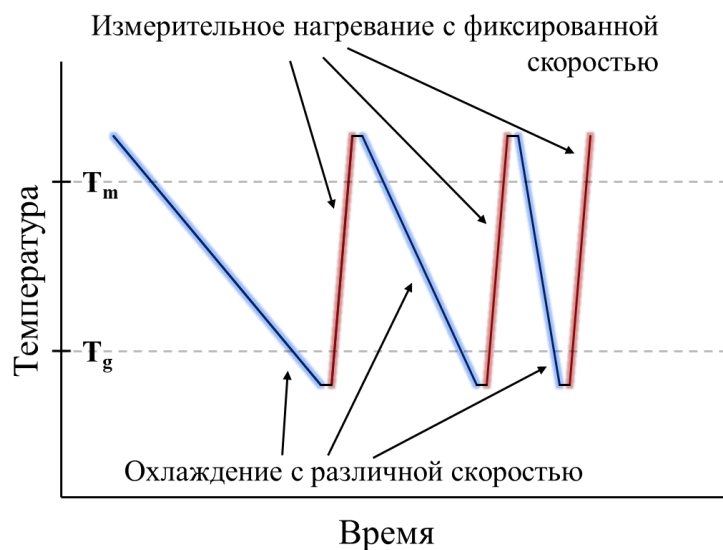


Рисунок 3.6 – Схематическое изображение общей температурной программы, используемой для исследования кристаллизации полимеров в неизотермическом режиме методом БСК.

Для каждой исследуемой в работе серии образцов был произведен подбор оптимальных параметров программы с учетом значений температуры плавления и температуры стеклообразного перехода, а также скорости кристаллизации. Для серии образцов линейного и сшитого PCL температурный диапазон измерения составлял от $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$, для серии образцов линейного и сшитого PBT – от $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$, для серии образцов линейного и сшитого PA-12 – от $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.7.2 Изотермические эксперименты

Для исследования кинетики кристаллизации и нуклеации в изотермическом режиме были использованы температурные программы, аналогичные предложенным ранее (подход Таммана) [208, 234, 255]. В общем виде температурная программа состоит из предварительного плавления образца и последовательно выполняемых циклов (Рисунок 3.7а), включающих:

- 1) Быстрое охлаждение до температуры отжига;
- 2) Отжиг при постоянной температуре;
- 3) Быстрое охлаждение до $T < T_g$;
- 4) Промежуточный изотермический сегмент при $T < T_g$;
- 5) Измерительное нагревание с фиксированной скоростью до $T > T_m$;
- 6) Промежуточный изотермический сегмент при $T > T_m$.

При этом каждый цикл отличается лишь длительностью отжига. Таким образом, в результате выполнения одной температурной программы регистрируется набор кривых нагревания, анализ которых позволяет построить изотермы кристаллизации и нуклеации. Выполнение целого ряда таких температурных программ, отличающихся температурой отжига (Рисунок 3.7б), позволяет в конечном счете получить температурные зависимости кинетических параметров кристаллизации и нуклеации полимеров. Порядок подбора параметров температурных программ будет описан в следующей главе.

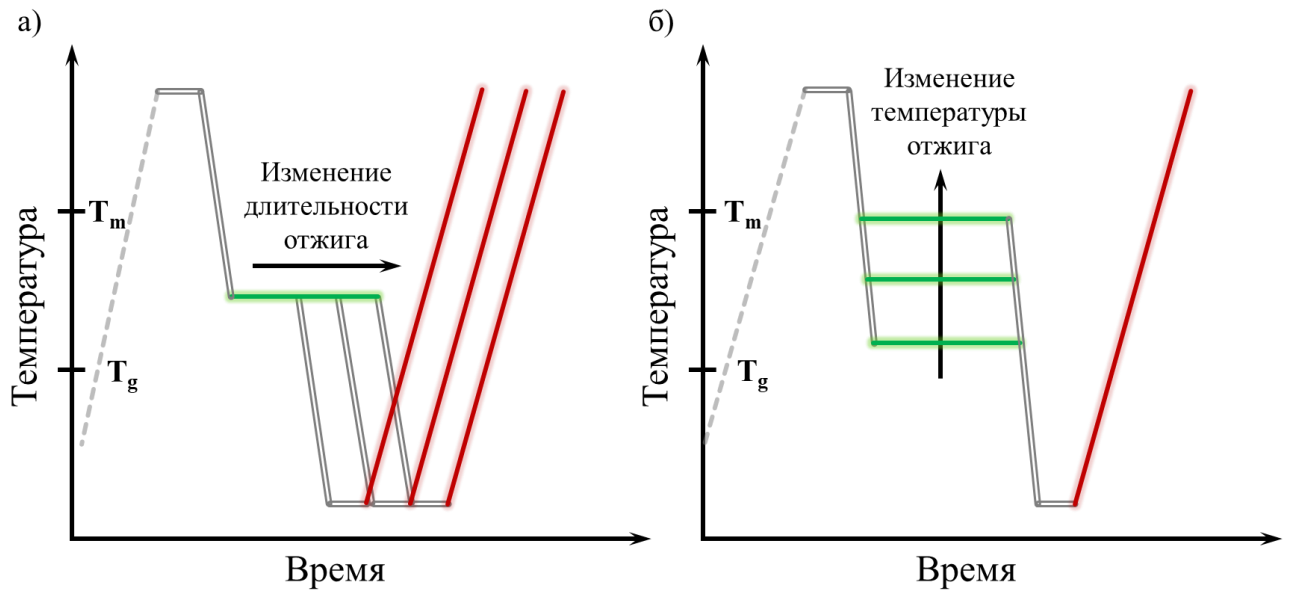


Рисунок 3.7 – Схематическое изображение температурных программ для исследования кристаллизации в изотермических условиях, состоящих из последовательных циклов с различной длительностью отжига (а) и отличающихся температурой отжига (б) (подход Таммана). Серые полые линии обозначают промежуточные изотермические сегменты и быстрое охлаждение, подавляющее кристаллизацию, горизонтальные зеленые линии – отжиг при постоянной температуре, красные наклонные линии – измерительное нагревание с фиксированной скоростью.

3.2.8 Оптическая поляризационная микроскопия

Метод оптической поляризационной микроскопии (ОПМ) был использован для наблюдения за развитием кристаллической фазы после охлаждения с различной скоростью на приборе БСК. Съемка образца производилась на калориметрическом чипе-датчике в поляризованном свете с помощью оптического микроскопа VXFМ (Olympus, Япония), оснащенного объективом с 20-кратным увеличением и цифровой камерой LC 30 с разрешением 2048×1532 пикселей. Общая площадь наблюдаемых кристаллических доменов на полученных изображениях была рассчитана с помощью программного обеспечения ImageJ 1.54d. Граничные области образца были предварительно исключены из этих расчетов.

3.2.9 Рентгеновская порошковая дифрактометрия

Порошковые дифрактограммы получены на рентгеновском порошковом дифрактометре (DX-2700BH, Хаоюань, Китай) с излучением Cu, $K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ (Ni-фильтр), режим работы рентгеновской трубки 40 кВ и 30 мА. Эксперименты выполнены при комнатной температуре в геометрии Брэгг-Брентано с плоским образцом. Образцы без дополнительной пробоподготовки в виде плоских пластинок помещались в стандартный держатель образцов и выравнивались. Картины регистрировали в диапазоне углов рассеяния 2θ от 2° до 70° с шагом $0,02^\circ$, время набора спектра в точке 0,1 – 1,0 с. Для каждого из образцов было получено несколько дифрактограмм в различных экспериментальных режимах и с различным временем набора данных, сравнение которых позволяло контролировать стабильность образцов во времени. Так как результаты экспериментов показали стабильность образцов и неизменность дифракционных картин, серии дифрактограмм для каждого образца были просуммированы. Обработка полученных данных выполнялась с помощью пакета программ EVA (DIFFRAC Plus Evaluation package EVA, Version 11). Для идентификации кристаллической фазы полимера была использована база данных порошковой дифрактометрии ICDD PDF-2 (Release 2005). Полнопрофильный анализ дифракционных данных по методу Ритвельда и оценка размерных характеристик кристаллитов наночастиц выполнены с использованием программного пакета TOPAS (TOPAS V3 (2005), Bruker AXS, Karlsruhe, Germany). Расчеты размеров кристаллитов выполнены двумя способами: значения, вычисленные по полуширине рефлексов (LVol-FWHM), представляют собой средневзвешенные по объему значения размеров кристаллитов, а параметр CrySizeL – размер кристаллитов в направлении, перпендикулярном анализируемым плоскостям, при лоренцевом типе уширения. Минимизация расхождения экспериментальных и расчетных данных в процессе уточнения выполнялась методом Ритвельда по всему массиву экспериментальных данных.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Глава 4. Кинетика кристаллизации и нуклеации сшитых полимеров

4.1 Кинетика кристаллизации и нуклеации сшитого PCL

4.1.1 Характеристика полученных образцов

4.1.1.1 Определение плотности сшивки методом равновесного набухания

Результаты экспериментов по определению плотности сшивки образцов сшитого PCL методом равновесного набухания в толуоле приведены в таблице 4.1.1. Как и следовало ожидать, плотность сшивки (концентрация поперечных связей) N увеличивается с увеличением доли радикального инициатора в исходной смеси. Образец с исходным содержанием ВРО 1% при набухании разрушился на мелкие фрагменты (микродель), вследствие чего точное взвешивание, необходимое для определения N , стало невозможным. Однако эти фрагменты не могли быть полностью растворены в толуоле, что указывает на возникновение сшивок.

Таблица 4.1.1 Объемный коэффициент набухания Q и плотность сшивки N образцов сшитого PCL, полученных методом свободно-радикальной сшивки с использованием различного количества ВРО.

Массовая доля ВРО, %	Q	N , моль/м ³
1	–	–
3	$14,9 \pm 0,5$	$48,4 \pm 4$
5	$8,2 \pm 0,1$	$143,3 \pm 4$
7	$7,4 \pm 0,2$	$177,6 \pm 9$
10	$6,7 \pm 0,04$	$209,2 \pm 3$

4.1.1.2 Исследование теплофизических характеристик методом классической ДСК

Кривые ДСК образцов линейного и сшитого PCL, полученные при охлаждении и нагревании с одинаковой скоростью 10 К/мин, показаны на рисунке

4.1.1. Значения энтальпии плавления и кристаллизации, полученные путем анализа представленных кривых, приведены в таблице 4.1.2. С ростом плотности сшивки наблюдается падение значений энтальпии плавления, что указывает на снижение кристалличности образцов. Падение значений температуры плавления, определенных по положению максимума пика, также косвенно указывает на возникновение дефектов и снижение кристалличности, поскольку эти значения зависят от размера кристаллитов перед плавлением. Обратный процесс кристаллизации образцов с более высокой плотностью сшивок начинается при более низкой температуре. Разница между значениями энтальпии плавления ΔH_m и кристаллизации ΔH_c обусловлена различием значений температур плавления и кристаллизации и теплоемкостей кристаллического и расплавленного PCL (Δc_p), которые составляют около 25 К и 0,22 Дж/(г·К) соответственно для чистого PCL [256]. При этих значениях закон Кирхгофа дает разность ΔH_m и ΔH_c около 5,5 Дж/г, что близко к наблюдаемой экспериментально (Таблица 4.1.2):

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p(T) dT \quad (4.1.1),$$

где ΔH – тепловой эффект фазового перехода при температуре T .

Согласно различным литературным источникам, полностью кристаллический PCL имеет энтальпию плавления от 135,4 до 166,5 Дж/г [257], что соответствует кристалличности от 44% до 54% для линейного PCL, используемого для сшивки. Для определенности было выбрано значение, найденное в современной базе термического анализа (ATHAS) и равное 156,8 Дж/г [258]. С увеличением плотности сшивки степень кристалличности (x_c) снижается до 37%.

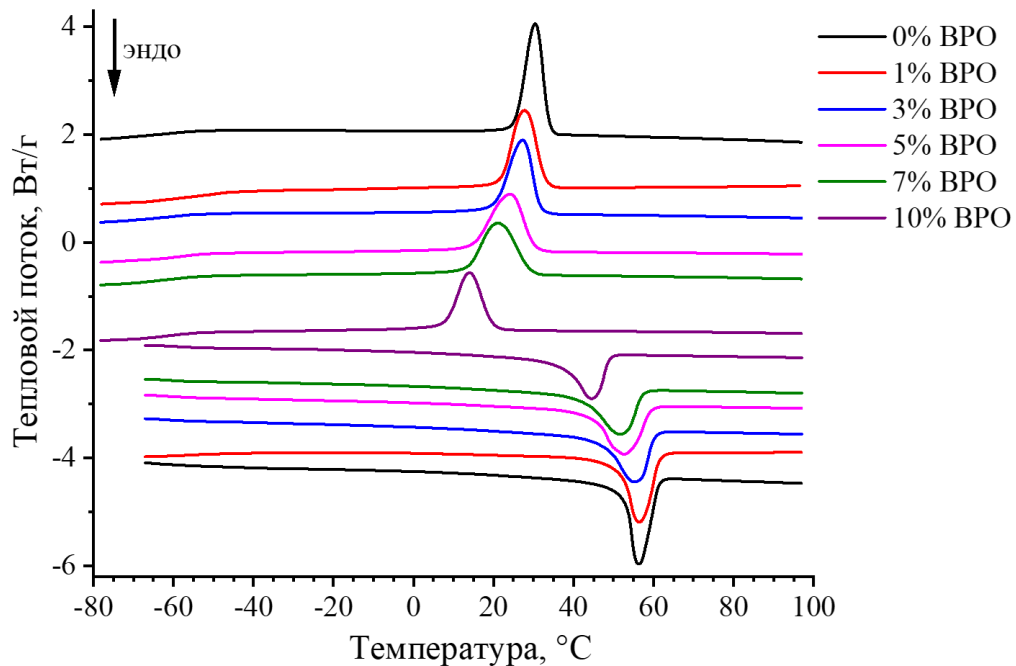


Рисунок 4.1.1 – ДСК-кривые охлаждения и последующего нагревания образцов линейного и сшитого PCL с различной плотностью сшивки. Скорость сканирования – 10 К/мин, скорость предшествующего охлаждения – 10 К/мин.

Таблица 4.1.2 – Значения температуры и энтальпии плавления и кристаллизации образцов PCL с различной плотностью сшивки.

N , моль/м ³	ΔH_m , Дж/г	ΔH_c , Дж/г	T_m , °C	T_c , °C	x_c , %
0	$73,5 \pm 2,1$	$-67,6 \pm 1,9$	56,4	30,4	47
$48,4 \pm 4$	$71,7 \pm 1,8$	$-65,2 \pm 2,1$	55,2	27,4	45
$143,3 \pm 4$	$68,7 \pm 2,4$	$-65,2 \pm 1,0$	52,6	24,2	44
$177,6 \pm 9$	$67,5 \pm 2,0$	$-60,6 \pm 1,7$	51,7	21,1	43
$209,2 \pm 3$	$57,3 \pm 1,2$	$-49,2 \pm 1,8$	44,6	13,9	37

Результаты анализа ДСК-кривых, отличающихся скоростью охлаждения, показывают, что с увеличением скорости охлаждения положение пика кристаллизации смещается в сторону более низких температур (Рисунок 4.1.2), что сопровождается уменьшением площади пика вследствие неполноты протекания кристаллизации при быстром охлаждении. При этом температура начала кристаллизации почти линейно зависит от логарифма скорости охлаждения, пока последняя не достигнет порогового значения, при котором пик кристаллизации

исчезает. Такая критическая скорость охлаждения v_c является важной характеристикой кинетики кристаллизации. Для линейного PCL ранее было показано, что эта величина составляет около 30 000 К/мин (500 К/с) [234], что превышает доступный диапазон скоростей для классических ДСК-приборов. Эксперименты с использованием метода БСК, описанные ниже, позволяют достичь этой и более высоких скоростей охлаждения.

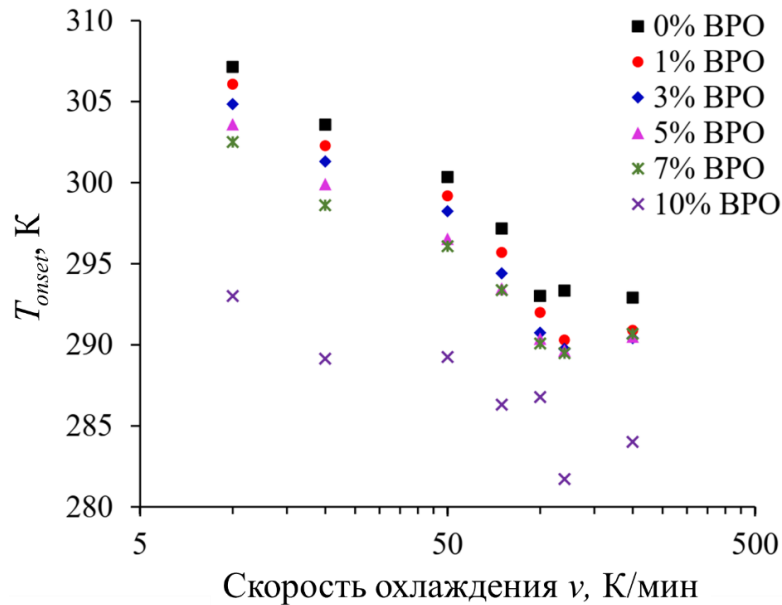


Рисунок 4.1.2 – Зависимость температуры начала кристаллизации T_{onset} от логарифма скорости охлаждения образцов линейного и сшитого PCL.

4.1.2 Изучение кинетики неизотермической кристаллизации сшитого PCL методом классической ДСК

Косвенная оценка скорости кристаллизации образцов PCL с различной плотностью сшивки была сделана с помощью метода классической ДСК. Неизотермическая кристаллизация при постоянной скорости охлаждения может быть описана с помощью модификации модели неизотермической кристаллизации ДМАЕК, предложенной Езёрным [259]:

$$\ln(-\ln(1 - X_c)) = \ln Z_t + n \ln t \quad (4.1.2),$$

что ранее было продемонстрировано в ходе анализа неизотермической кинетики кристаллизации различных полимеров [260–264]. Здесь X_c – степень кристалличности, изменяющаяся во времени, n – показатель Аврами, зависящий от

механизма зародышеобразования, а Z_t – константа скорости кристаллизации. В используемой модели неизотермической кристаллизации Z_t считается равной:

$$\ln Z_t = \beta \ln Z_c \quad (4.1.3),$$

где Z_c – характеристика, не зависящая от скорости охлаждения β . Степень кристалличности X_c при температуре T была определена согласно работе Езёрного [259] по следующему уравнению:

$$X_c(T) = \frac{\int_{T_{onset}}^T \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT}{\int_{T_{onset}}^{T_{endset}} \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT} \quad (4.1.4),$$

где T_{onset} и T_{endset} – начальная и конечная температуры на кривой охлаждения соответственно, $\frac{dH_c}{dT}$ – измеренный калориметрический сигнал (теплоемкость образца) при температуре T . Анализ кинетики неизотермической кристаллизации был проведен для $X_c(T) \in [0,25; 0,75]$. Для того, чтобы преобразовать температурную зависимость относительной кристалличности $X_c(T)$ в ее временную зависимость $X_c(t)$, необходимо провести следующее преобразование:

$$t = \frac{|T_{onset} - T|}{\beta} \quad (4.1.5).$$

Как было упомянуто выше, другой величиной, характеризующей скорость кристаллизации, является полупериод кристаллизации $t_{1/2}$. Однако в случае неизотермической кристаллизации эта величина представляет собой интервал времени, за который образец охлаждается от температуры начала кристаллизации до температуры, при которой достигается половина возможной степени кристалличности. Очевидно, что значения этой величины будут снижаться с увеличением скорости сканирования. Таким образом, сравнение значений $t_{1/2}$ для образцов серии следует проводить при одинаковой скорости охлаждения.

Полупериод кристаллизации $t_{1/2}$ связан с Z_t и n уравнением:

$$t_{1/2} = (\ln 2 / Z_t)^{1/n} \quad (4.1.6).$$

В таблице 4.1.3 собраны значения Z_c и n , а также $t_{1/2}$ для образцов линейного и сшитого PCL при скоростях охлаждения 10 и 20 К/мин. Во всех случаях n близко к 2. В целом параметр Z_c слегка уменьшается, а $t_{1/2}$ увеличивается с увеличением плотности сшивок для всех образцов, за исключением одного (10% ВРО). Такое поведение означает, что процесс кристаллизации замедляется с увеличением плотности поперечных связей, если бы мы рассматривали его при одной той же температуре. Однако падение температуры кристаллизации образца с 10% ВРО настолько велико (возможно, из-за отличий процесса зародышеобразования), что неизотермическая кристаллизация происходит при гораздо более низкой температуре и, вероятно, по этой причине протекает быстрее (см. данные по изотермической кинетике кристаллизации ниже).

Таблица 4.1.3 – Значения температуры начала кристаллизации T_{onset} , полупериода кристаллизации $t_{1/2}$ и кинетического параметра Z_c , определенные с использованием модифицированной модели Авраами.

Массовая доля ВРО, %	Скорость охлаждения, К/мин	T_{onset} , К	$t_{1/2}$, с	n	Z_c , мин ^{-n} /К
0	10	307,2	27	2,05	1,13
0	20	303,6	13	1,96	1,14
1	10	306,1	33	2,04	1,09
1	20	302,3	22	1,96	1,08
3	10	304,9	33	2,01	1,09
3	20	301,3	22	1,96	1,08
5	10	303,6	45	2,12	1,02
5	20	299,9	29	2,01	1,06
7	10	302,5	50	2,39	1,01
7	20	298,6	29	2,33	1,07
10	10	293,0	37	2,24	1,07
10	20	289,2	23	2,21	1,09

4.1.3 Изучение кинетики неизотермической кристаллизации сшитого PCL методом БСК

Используя подходы, описанные в подразделе 3.2.7.1, в результате проведения серии БСК-экспериментов для каждого образца был получен набор термограмм нагревания (типичные термограммы образца сшитого PCL показаны на рисунке 4.1.3). В каждом наборе кривых скорость охлаждения, предшествующая измерительному нагреванию, варьировалась в диапазоне от 0,5 до 5000 К/с. С увеличением скорости предшествующего охлаждения пик плавления сдвигается в область более низких температур. Начиная с некоторой скорости охлаждения, наблюдается появление экзотермического пика холодной кристаллизации. Площадь этого пика увеличивается с увеличением скорости охлаждения до некоторого предела, пока не станет практически равной площади пика плавления.

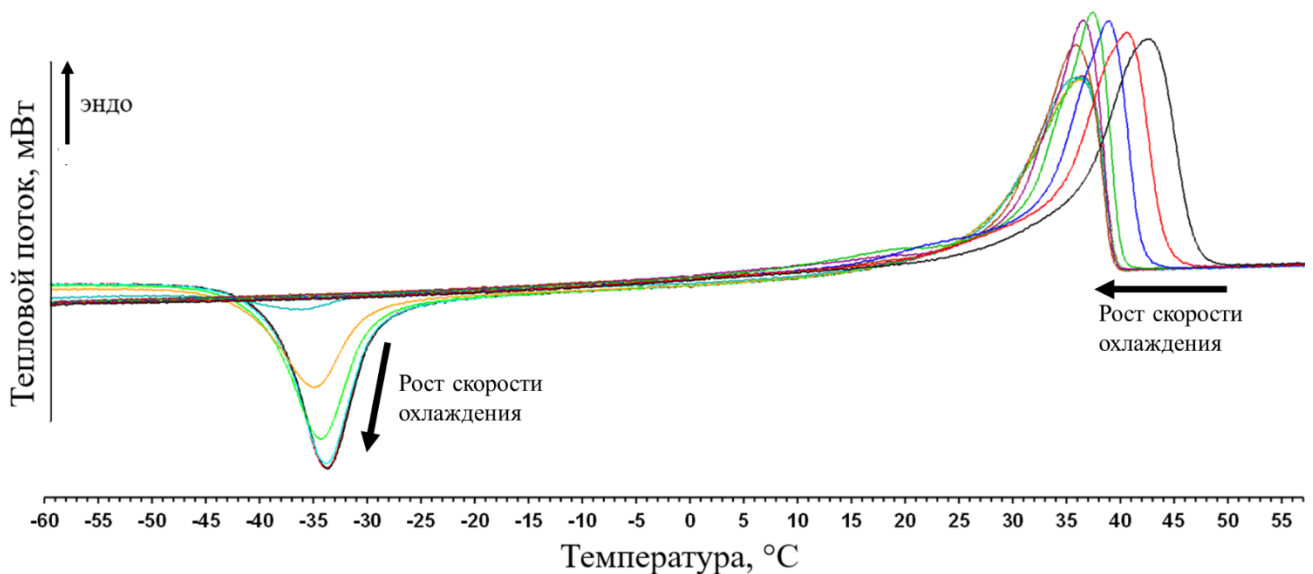


Рисунок 4.1.3 – Изменение вида ДСК-кривых нагревания с увеличением скорости предшествующего охлаждения.

Наблюдаемый эффект холодной кристаллизации (ΔH_{CC}) обусловлен подавлением процесса в ходе предшествующего охлаждения. Величина этого эффекта отражает число образовавшихся к концу охлаждения зародышей, которые при этом не успели вырасти и сформировать кристаллиты вследствие быстрого охлаждения. Алгебраическая сумма энтальпии холодной кристаллизации и

энтальпии плавления кристаллической фазы (ΔH_m) дает величину общей скрытой теплоты плавления (ΔH_{OLH}):

$$\Delta H_{OLH} = \Delta H_m + \Delta H_{CC} (4.1.7).$$

Эта величина отражает количество кристаллической фазы, которая успела образоваться к концу охлаждения. Таким образом, наблюдение за тепловыми эффектами холодной кристаллизации и общей скрытой теплоты плавления позволяет одновременно следить за протеканием соответствующих процессов нуклеации и кристаллизации в рамках одного эксперимента.

Холодная кристаллизация может быть подавлена путем быстрого нагревания. Для этого требуется скорость, превышающая критическую, как правило, на порядок. В то же время стоит учитывать, что чрезмерно высокая скорость нагревания приводит к увеличению ширины и размытию пиков на кривых вследствие растущего температурного градиента между поверхностью чип-сенсора и объемом образца. Для всех образцов PCL была подобрана и зафиксирована оптимальная скорость измерительного нагревания 5000 К/с. Таким образом, определение общей скрытой теплоты сводилось только к нахождению энтальпии плавления.

Для серии образцов сшитого PCL получены зависимости относительной степени кристалличности от скорости предшествующего охлаждения (Рисунок 4.1.4). Относительная степень кристалличности в данном случае определяется отношением общей скрытой энтальпии плавления при данной скорости охлаждения к общей скрытой энтальпии плавления при наиболее медленной скорости охлаждения, когда полимер успевает закристаллизоваться в максимально возможной мере. Как видно из рисунка 4.1.4, с увеличением скорости предшествующего охлаждения кристалличность стремится к нулю, т.е. пропадает как пик кристаллизации на кривых охлаждения, так и пик плавления при достаточно высокой скорости нагревания.

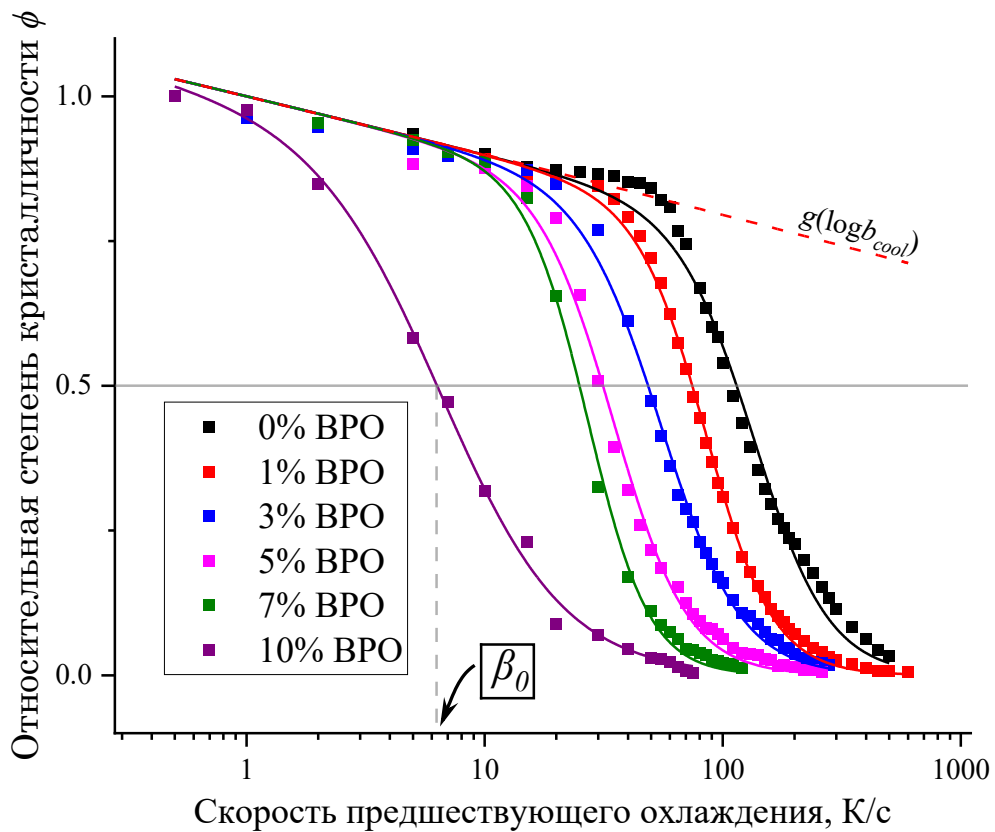


Рисунок 4.1.4 – Зависимость относительной степени кристалличности от скорости предшествующего охлаждения серии образцов сшитого PCL. Сплошной и пунктирной линиями показан графический способ определения характеристической скорости охлаждения образцов β_0 . Красной пунктирной линией показана общая функция кристалличности $g(\log \beta_{cool})$, определенная в результате аппроксимации начальных участков всех зависимостей уравнением 4.1.9.

Для сравнительного анализа скорости кристаллизации образцов использована величина характеристической скорости охлаждения β_0 , соответствующая скорости охлаждения, при которой достигается кристалличность в 50% от максимально возможной для данного образца. Эта величина может быть определена графическим способом. Для этого необходимо найти проекцию на горизонтальную ось x точки пересечения кривой с прямой $y = 0,5$, как показано на рисунке 4.1.4. Кроме характеристической скорости охлаждения, на основе неизотермического анализа процесса кристаллизации можно определить критическую скорость охлаждения ($\beta_{crit.}$), соответствующую $\Delta H_{OLH} / \Delta H_{OLH}^{max} = 0$.

Однако погрешность ее определения велика, поскольку пик кристаллизации при высоких скоростях охлаждения становится очень мал, а сигнал зашумлен. Характеристическую же скорость охлаждения можно определить гораздо точнее, что и было сделано для всех образцов. В результате получена зависимость характеристической скорости охлаждения от плотности сшивки PCL (рисунок 4.1.5).

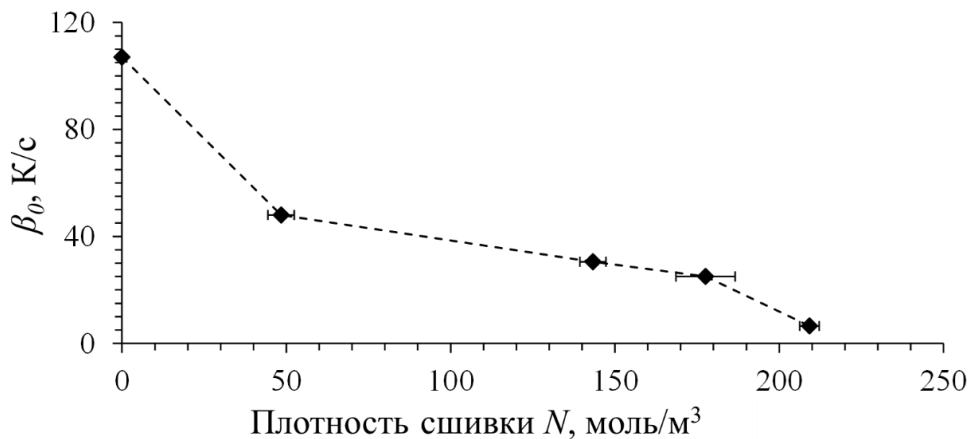


Рисунок 4.1.5 – Зависимость характеристической скорости охлаждения β_0 от плотности сшивки N образцов PCL.

Как видно из рисунка 4.1.5, с увеличением плотности сшивки наблюдается монотонное уменьшение критической скорости охлаждения, что свидетельствует о замедлении процесса кристаллизации сшитого поликапролактона.

Альтернативный подход для количественного анализа полученных зависимостей относительной степени кристалличности от скорости предшествующего охлаждения (Рисунок 4.1.4) был ранее предложен Шаве [265–267]. Согласно этой эмпирической модели, рассматриваемая зависимость может быть описана комбинацией двух функций:

$$\phi = g(\log \beta_{cool}) \cdot v(\log \beta_{cool}) \quad (4.1.8),$$

где β_{cool} – скорость предшествующего охлаждения, $g(\log \beta_{cool})$ – общая функция кристалличности и $v(\log \beta_{cool})$ – функция замедления. Общая функция кристалличности описывает зависимость кристалличности образца в области низких скоростей охлаждения, когда изменение кристалличности происходит преимущественно вследствие вторичной кристаллизации. Для аппроксимации

начального участка зависимости эта функция может быть описана квадратным уравнением [265]:

$$g(\log \beta_{cool}) = 1 - a_1 \log \beta_{cool} - a_2 (\log \beta_{cool})^2 \quad (4.1.9).$$

Значения параметров $a_1 = 0,099$ и $a_2 = 0,0017$ были определены путем единой аппроксимации начальных участков всех представленных зависимостей (результат аппроксимации графически представлен на рисунке 4.1.4 красной пунктирной линией). При высоких скоростях охлаждения первичная кристаллизация не успевает завершиться полностью [268], поэтому кристалличность образца должна быть значительно ниже той, что определена из общей функции кристалличности $g(\log \beta_{cool})$. Это снижение кристалличности может быть описано с помощью функции замедления [267, 268], заданной следующим уравнением:

$$v(\log \beta_{cool}) = \left(1 + \exp\left(k \log\left(\beta_{cool} / \beta_0\right)\right)\right)^{-1} \quad (4.1.10),$$

где β_0 – характеристическая скорость охлаждения, соответствующая половине высоты ступени S-образной функции $v(\log \beta_{cool})$, а параметр k описывает ширину ступени. Используя уравнение 4.1.10, помимо β_0 можно определить критическую скорость охлаждения β_{crit} . Согласно подходу Шаве, она соответствует скорости охлаждения, при которой соблюдается условие $v(\log \beta_{cool}) = \phi / g(\log \beta_{cool}) = 0,01$, т.е. кристалличность образцов составляет менее 1% от максимально возможной (заданной функцией $g(\log \beta_{cool})$) и находится вблизи предела обнаружения [265]. Выражая из уравнения 4.1.10 $\log \beta_{cool}$ и подставляя в полученное выражение соответствующее условие для критической скорости охлаждения, получаем конечное соотношение, связывающее скорости β_{crit} и β_0 :

$$\log \beta_{cool} = \frac{\ln\left(\frac{1}{v(\log \beta_{cool})} - 1\right)}{k} + \log \beta_0 \quad (4.1.11),$$

$$\log \beta_{crit} = \frac{\ln\left(\frac{1}{0.01} - 1\right)}{k} + \log \beta_0 = \frac{4.6}{k} + \log \beta_0 \quad (4.1.12).$$

Полученные значения характеристической (β_0) и критической (β_{crit}) скоростей охлаждения образцов PCL с различной плотностью сшивки приведены в таблице 4.1.4. Оба параметра $\log \beta_0$ и $\log \beta_{crit}$ коррелируют с плотностью сшивки (N), определенной методом равновесного набухания (Рисунок 4.1.6).

Таблица 4.1.4 – Характеристические (β_0) и критические (β_{crit}) скорости охлаждения образцов линейного и сшитого PCL.

Образец	N , моль/м ³	β_0 , К/с	β_{crit} , К/с
0% ВРО	0	140	763
1% ВРО	–	87	395
3% ВРО	48,4 ± 4	57	342
5% ВРО	143,3 ± 4	36	191
7% ВРО	177,6 ± 9	28	110
10% ВРО	209,2 ± 3	7	111

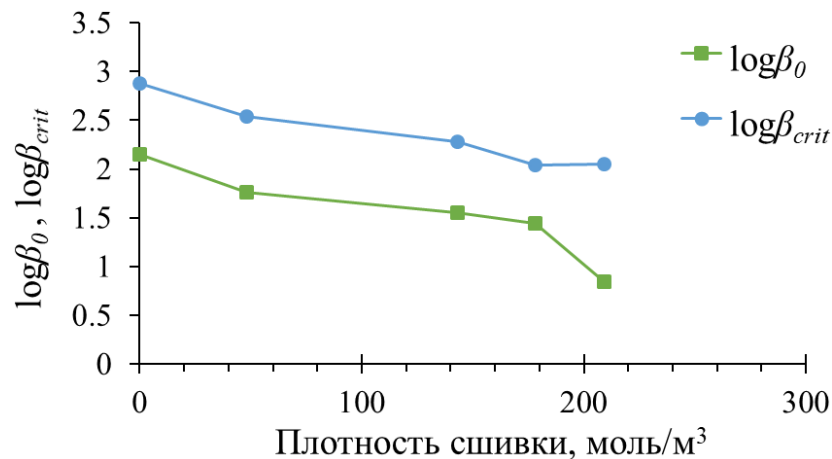


Рисунок 4.1.6 – Корреляции характеристической β_0 и критической β_{crit} скоростей охлаждения с плотностью сшивки (N) PCL.

4.1.4 Изучение кинетики изотермической кристаллизации сшитого PCL методом БСК

Изотермическая кристаллизация серии образцов линейного и сшитого PCL была изучена методом БСК с использованием температурных программ, описанных в подразделе 3.2.7.2 (общая схема программы представлена на рисунке 3.7). На первом этапе изучения была поставлена экспериментальная задача по подбору параметров температурной программы. Основными параметрами

температурной программы являются: скорость охлаждения, скорость измерительного нагревания, а также температурный диапазон сканирования.

Основываясь на данных, полученных методом ДСК, был выбран температурный диапазон сканирования так, чтобы он охватывал все температурное окно кристаллизации. Нижняя точка температурного окна ограничена областью стеклообразного перехода, однако известно, что скорость процессов гомогенной нуклеации и релаксации может быть существенной вблизи этой области, а сами процессы протекают и при температурах вплоть до 30 – 50 °С ниже температуры стеклования [179, 269]. Кроме того, необходимо учитывать, что достижение постоянной скорости нагревания происходит не сразу, что выражается наличием «хвостов» на начальных участках ДСК-кривых. По этим причинам нижний предел температурного диапазона сканирования был задан температурой в – 80 °С. Выбор верхнего температурного предела программы осуществлялся с учетом данных о температуре плавления исследуемых образцов, а также необходимости в полном его плавлении, принимая во внимание, что кривая нагревания должна охватывать дополнительные 10 – 20 °С выше основания правого плеча пика плавления. Поскольку длительное нагревание PCL выше температуры плавления до температуры 100 °С не сопровождалось какими-либо признаками термической деструкции, температурный диапазон сканирования ограничивался сверху этой температурой.

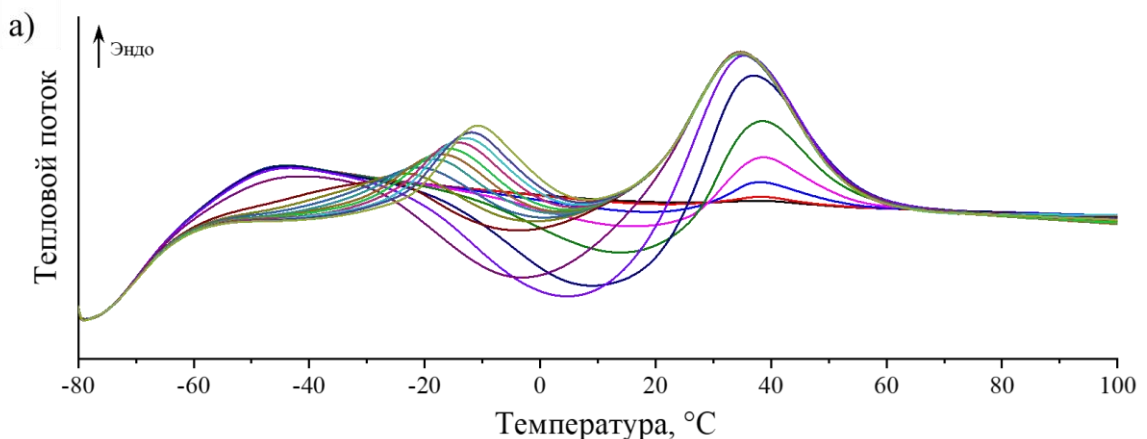
Скорость охлаждения в температурной программе во всех случаях составляла 5000 К/с. Это превышает на порядок критические скорости кристаллизации всех образцов и позволяет подавить протекание гомогенной нуклеации при охлаждении, что подтверждалось исчезновением пика холодной кристаллизации на кривых нагревания.

Оптимальная скорость измерительного нагревания была подобрана для каждого конкретного образца PCL, поскольку выше было показано, что скорость кристаллизации зависит от плотности сшивки. С одной стороны, скорость нагревания должна быть настолько высокой, чтобы в образцах, не содержащих гомогенных зародышей к моменту начала нагревания, кристаллизация из

гетерогенных зародышей протекала в минимальной степени. С другой стороны, скорость нагревания должна быть достаточно низкой, чтобы для образцов после изотермического отжига, содержащих значительное количество зародышей, пик холодной кристаллизации оставался достаточно узким и сохранялось разделение пиков холодной кристаллизации и плавления для проведения более точного их интегрирования. Это особенно важно при интегрировании этих пиков по отдельности при изучении кинетики нуклеации (см. ниже).

Выбранные скорости нагрева составляли 5000 К/с для линейного PCL, 3000 К/с – для сшитого PCL с 3% ВРО, 1000 К/с – для сшитого PCL с 5% ВРО и 500 К/с – для сшитого PCL с 10% ВРО. При этих скоростях для всех образцов, имеющих гомогенные зародыши кристаллов к началу нагревания, наблюдался пик холодной кристаллизации.

В результате выполнения температурных программ для серии образцов PCL был получен массив кривых нагревания, на которых можно было наблюдать тепловые эффекты релаксации, холодной кристаллизации и плавления кристаллической фазы. Тепловой эффект релаксации свойственен образцам, находящимся в стеклообразном (аморфном) состоянии, и обусловлен самопроизвольным переходом из неравновесного состояния в равновесное. На рисунке 4.1.7 представлен пример полученного набора кривых нагревания для линейного PCL после изотермического отжига при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Аналогичные наборы кривых были получены для температур отжига от $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ для всех сшитых образцов PCL.



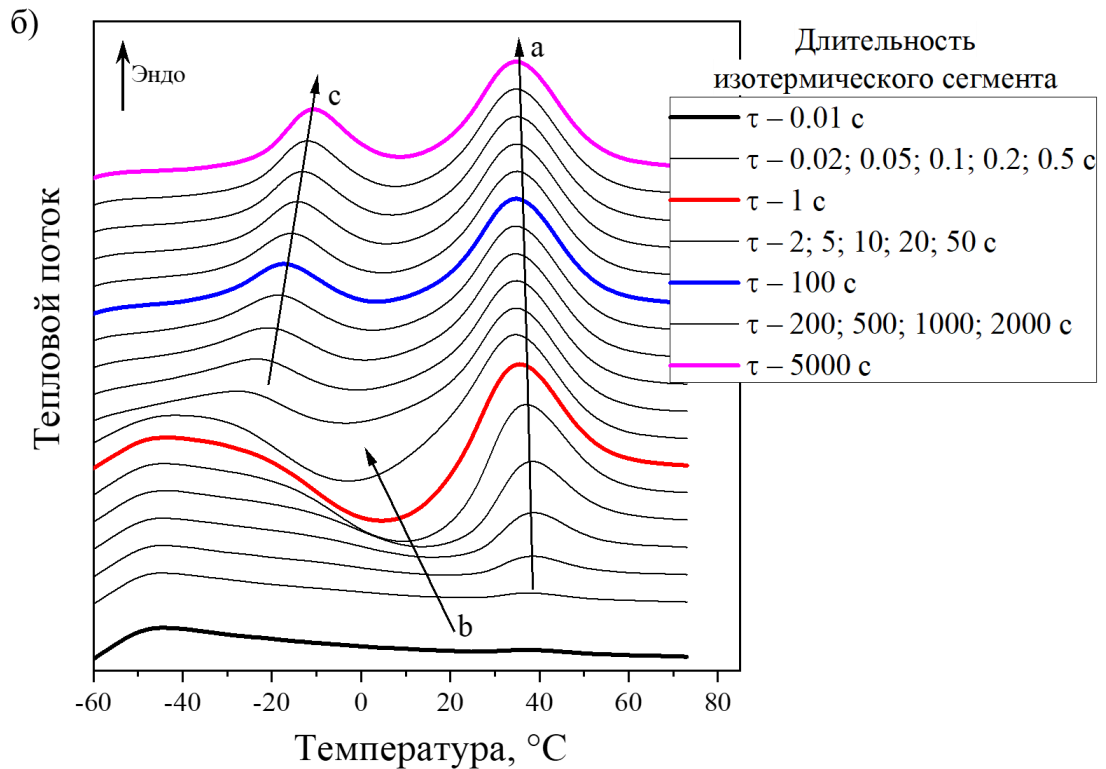


Рисунок 4.1.7 – Кривые нагревания (БСК) линейного PCL со скоростью 5000 К/с после выполнения изотермических сегментов при -50 °С различной длительности: а) общий вид кривых; б) детализированная схема. На схеме стрелками обозначено: а — проявление пика плавления кристаллитов PCL, сформированных в ходе нагревания; б – проявление экзотермического эффекта холодной кристаллизации; с — проявление пика плавления малых кристаллитов полимера, сформированных при температуре отжига.

Как видно из рисунка выше, очень короткий по времени отжиг не приводит к проявлению существенных тепловых эффектов. С увеличением времени отжига начинает проявляться пик холодной кристаллизации (стрелка b на рисунке 4.1.7б), указывающий на появление все большего числа зародышей, которые могут превращаться в кристаллы в температурном диапазоне, соответствующем достаточно высоким скоростям роста [179]. Появлению этого экзотермического эффекта сопутствует соответствующая эндотерма плавления. Положение этой эндотермы (стрелка a на рисунке 4.1.7б) при низкой температуре отжига существенно не зависит от его длительности, поскольку выросшие в таких условиях кристаллы подвергаются перекристаллизации при нагревании [270].

Перекристаллизация начинается с плавления малых кристаллов, выросших при температуре отжига, что проявляется в виде низкотемпературного эндотермического пика при длительности отжига более 5 секунд (стрелка с на рисунке 4.1.7б). После этого начального плавления PCL перекристаллизовывается и непрерывно плавится до тех пор, пока не произойдет окончательное плавление (стрелка а на рисунке 4.1.7б). Если отжиг проводится при более высоких температурах (например, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$), то наблюдается только пик окончательного плавления, температура которого растет с ростом как температуры, так и времени отжига [270].

С помощью пакета OriginPro (OriginLab Corporation) были проанализированы полученные кривые и вычислены значения энтальпии холодной кристаллизации (ΔH_{CC}) и общей скрытой теплоты плавления (ΔH_{OLH}). Вычисление теплового эффекта сводится к нахождению площади, заключенной между кривой нагревания и базовой линией, путем вычисления интегралов, как показано на рисунке 4.1.8. Данные операции были произведены для каждой кривой из всего накопленного массива, что позволило получить зависимости тепловых эффектов ΔH_{CC} и ΔH_{OLH} от длительности отжига для образцов линейного и сшитого PCL в широком температурном диапазоне.

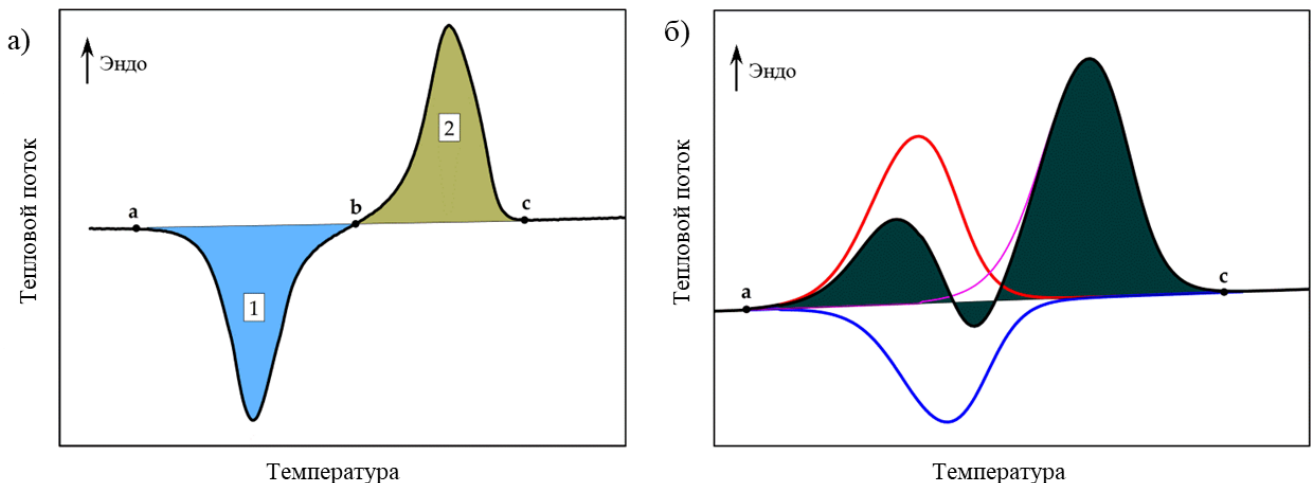


Рисунок 4.1.8 – а) Схема определения энтальпии холодной кристаллизации (площадь пика 1) и общей скрытой теплоты плавления (сумма площадей пиков 1 и 2); б) схема определения общей скрытой теплоты плавления в случае наличия перекристаллизации. Заштрихованная область ограничена экспериментальными

значениями и базовой линией и обозначает результат интегрирования между точками а и с. Цветными линиями показан вклад различных тепловых эффектов в общий вид кривой: красной кривой – эффект плавления малых кристаллитов полимера, синей кривой – эффект перекристаллизации, пурпурной кривой – плавление перекристаллизованного полимера.

Стоит учитывать, что вследствие перекрывания эндотерм плавления, чередующихся с экзотермической холодной кристаллизацией (Рисунок 4.1.8б), наблюдаемые на кривых нагревания пики могут не отражать действительные значения тепловых эффектов, а их анализ может приводить к существенно заниженным значениям. Однако такое положение пиков не влияет на определение общей скрытой теплоты плавления, поскольку в этом случае учитывается общая сумма тепловых эффектов.

Зависимость общей скрытой теплоты плавления от времени выдерживания (Рисунок 4.1.9) представляет собой сигмоидальную изотерму кристаллизации, аналогичную получаемым иными методами, описанными в разделе 2.1.

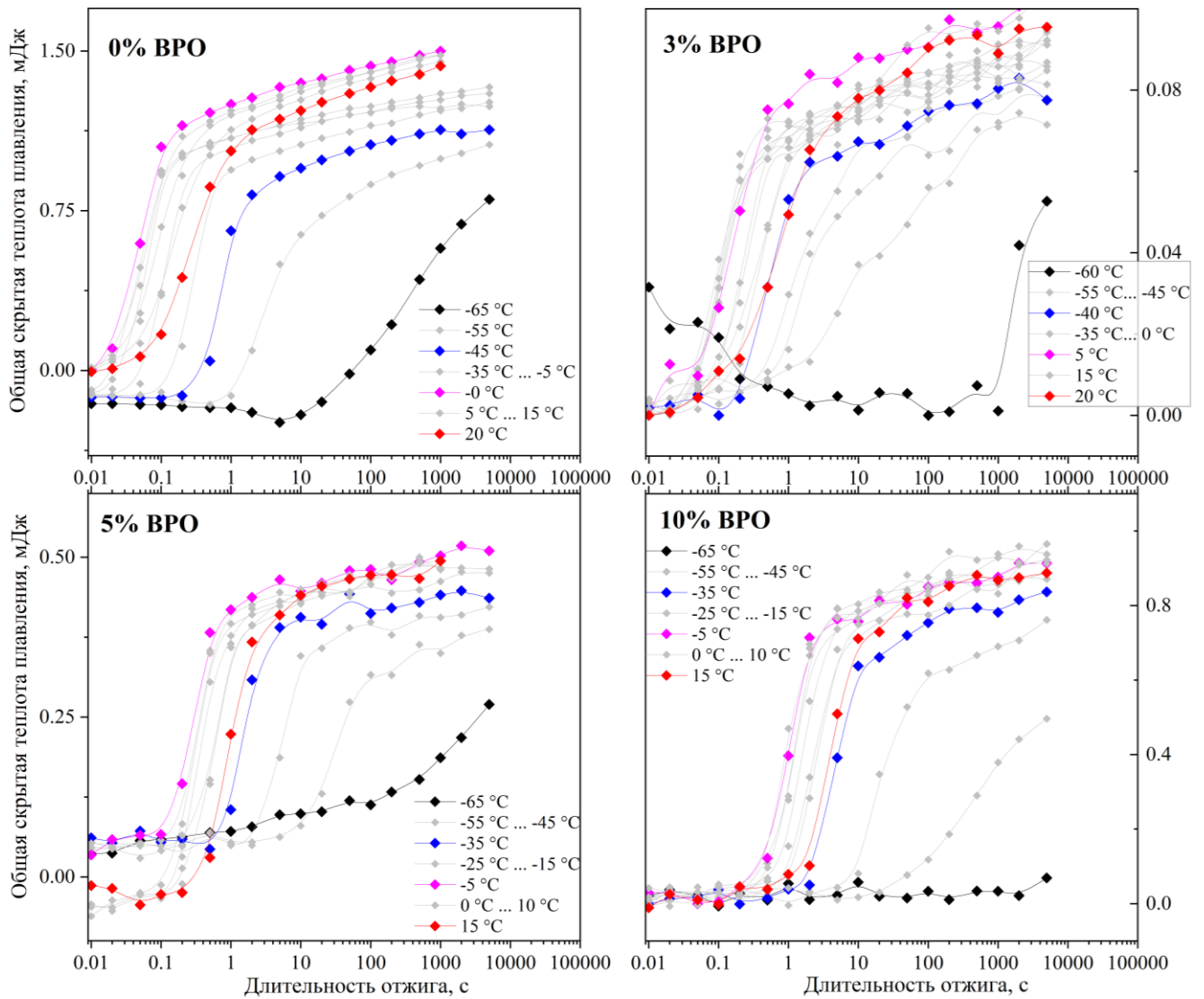


Рисунок 4.1.9 – Зависимость общей скрытой теплоты плавления образцов сшитого PCL с различной плотностью сшивки от длительности отжига.

Зависимость энтальпии холодной кристаллизации от времени выдерживания имеет V-образный вид (Рисунок 4.1.10). Начальный рост абсолютных значений энтальпии холодной кристаллизации связан с увеличением числа зародышей при отжиге аморфного образца. Дальнейшее повышение длительности отжига приводит к уменьшению энтальпии холодной кристаллизации, что обусловлено ростом кристаллов из образовавшихся зародышей.

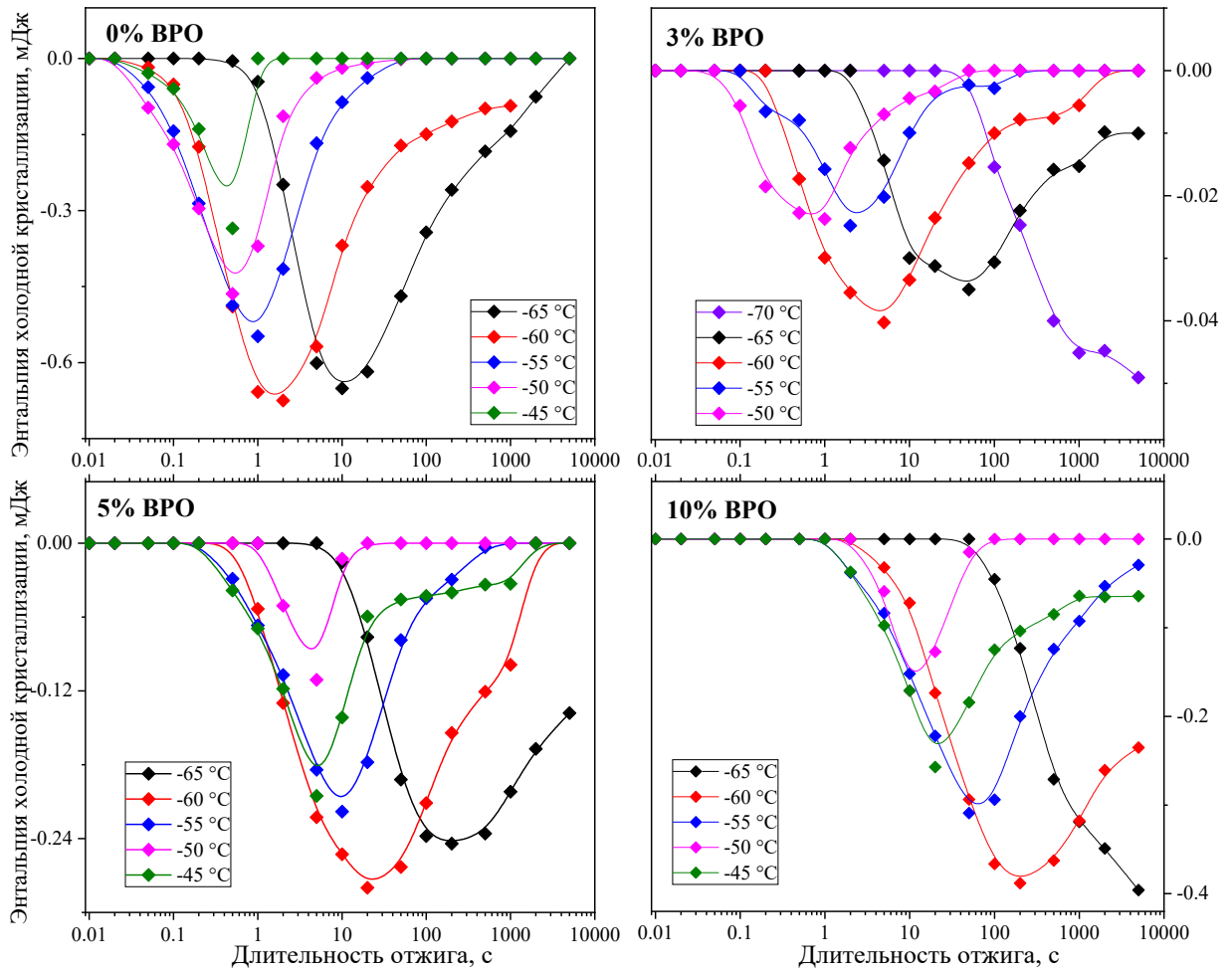


Рисунок 4.1.10 – Зависимость энтальпии холодной кристаллизации образцов шитого PCL с различной плотностью шивки от длительности отжига.

Параметризация полученных зависимостей общей скрытой теплоты плавления проводилась с использованием модифицированного уравнения ДМАЕК:

$$\Delta H_f = \Delta H_{n\infty} \left(1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau_{1/2}} \ln 2 \right)^{n_k} \right) + A_2 \ln \left(\frac{t}{\tau_{1/2}} \right) \times \frac{1}{2} \left(\frac{|t - \tau_{1/2}|}{t - \tau_{1/2}} + 1 \right) \quad (2.1.7),$$

Энтальпия холодной кристаллизации описывалась вариантом немодифицированного уравнения ДМАЕК:

$$\Delta H_{cc} = \Delta H_{cc\infty} \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau_n} \ln 2 \right)^{n_n} \right\} \quad (4.1.13),$$

где $\Delta H_{cc\infty}$ – максимальное значение энтальпии холодной кристаллизации, t – длительность отжига, τ_n – полупериод нуклеации, n_n – показатель Аврами для нуклеации. Значения энтальпии холодной кристаллизации после наблюдаемого

экстремума исключаются из параметризации, поскольку они учитывают стадию роста кристаллов. В качестве кинетического параметра аналогично полупериоду кристаллизации используется полупериод нуклеации – время, необходимое для завершения нуклеации наполовину.

Графическое представление результатов аппроксимации экспериментальных данных показано на рисунке 4.1.11. В результате проведенных операций были определены значения полупериодов кристаллизации и нуклеации для всех образцов сшитого PCL в широком температурном диапазоне.

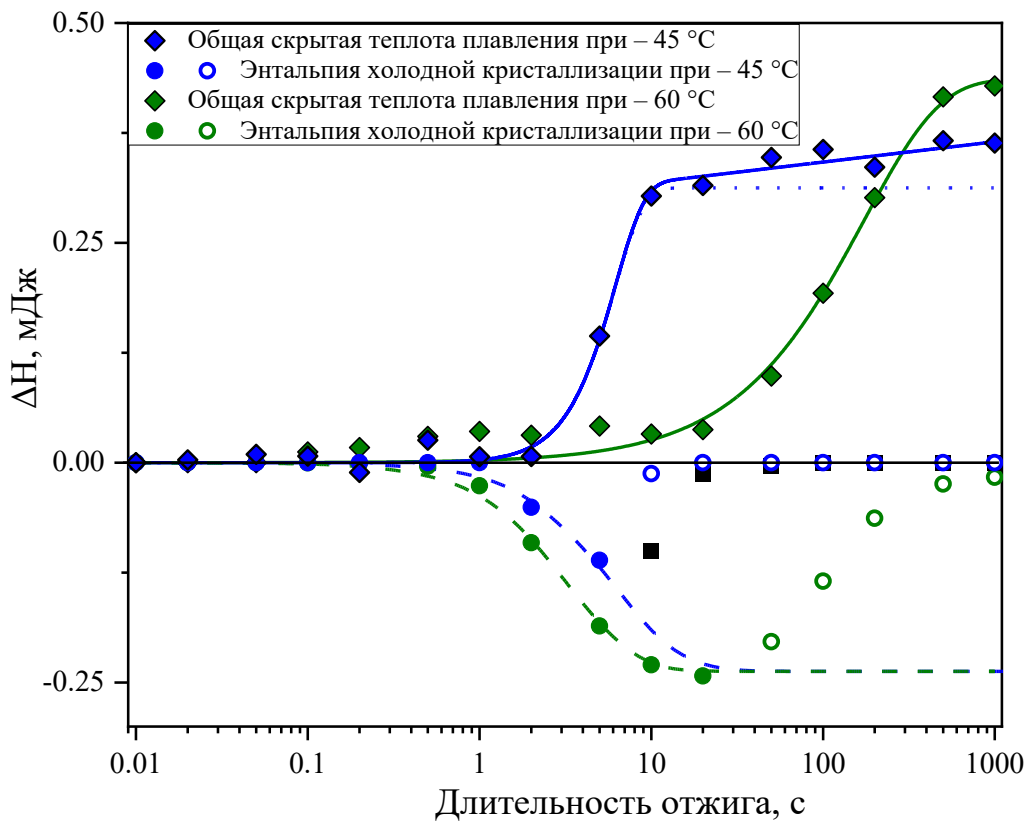


Рисунок 4.1.11 – Аппроксимация экспериментальных значений с помощью уравнений ДМАЕК (2.1.7 и 4.1.13). Пунктирными линиями обозначена аппроксимация классическим уравнением ДМАЕК, сплошными линиями – модифицированным. Полые круги – значения, исключенные из параметризации.

Таким образом, была изучена температурная зависимость значений полупериодов нуклеации и кристаллизации всех образцов сшитого PCL (Рисунок 4.1.12). Как видно из рисунка, с увеличением плотности сшивки наблюдается рост значений полупериода кристаллизации, что свидетельствует о замедлении

кристаллизации во всем температурном диапазоне. Зависимость скорости кристаллизации от температуры имеет единственный ярко выраженный экстремум. Это обусловлено тем, что при более высокой или низкой температуре кристаллизация затрудняется вследствие избыточной или недостаточной подвижности сегментов макромолекул соответственно. Границами условного окна кристаллизации являются температуры плавления и стеклообразного перехода. Значения температуры плавления монотонно убывают с ростом плотности сшивки PCL, как было показано в таблице 4.1.2. Для определения температуры стеклования потребовалось проведение отдельных измерений для всей серии образцов, включающих охлаждение со скоростью 5000 К/с и нагревание со скоростью 1000 К/с (Рисунок 4.1.13). Температура стеклообразного перехода T_g была определена по точке перегиба. Значения T_g для образцов PCL с различной плотностью сшивки приведены в таблице 4.1.5.

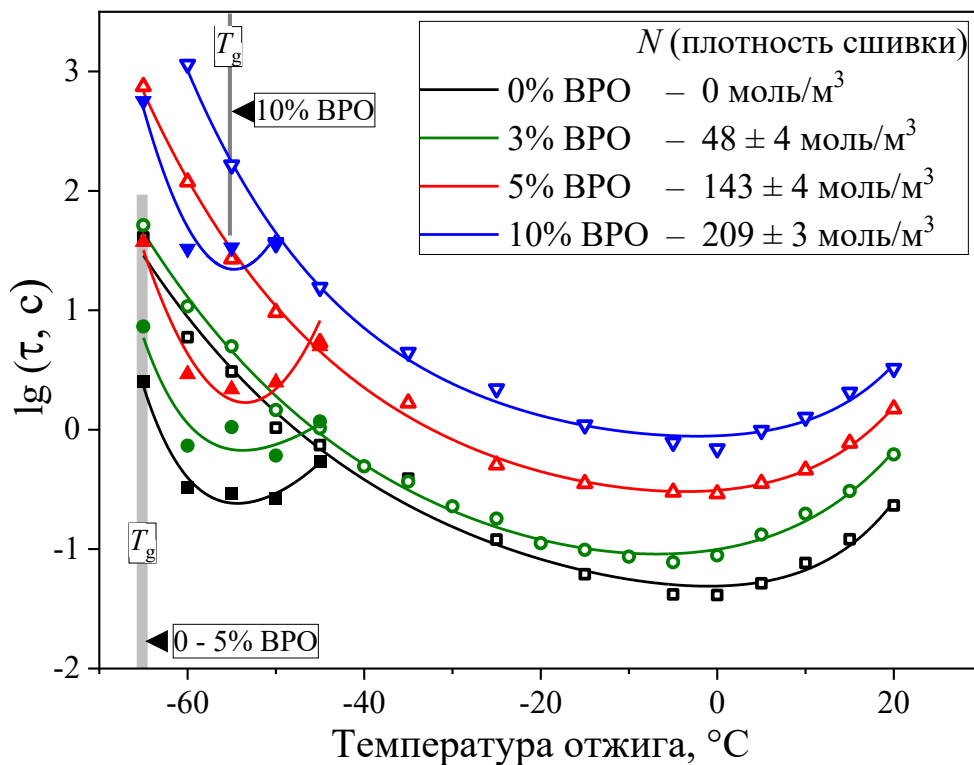


Рисунок 4.1.12 – Температурная диаграмма значений полупериодов кристаллизации и нуклеации образцов сшитого PCL с различной плотностью сшивки. Полыми символами обозначены значения полупериода кристаллизации; закрашенными символами – значения полупериода нуклеации.

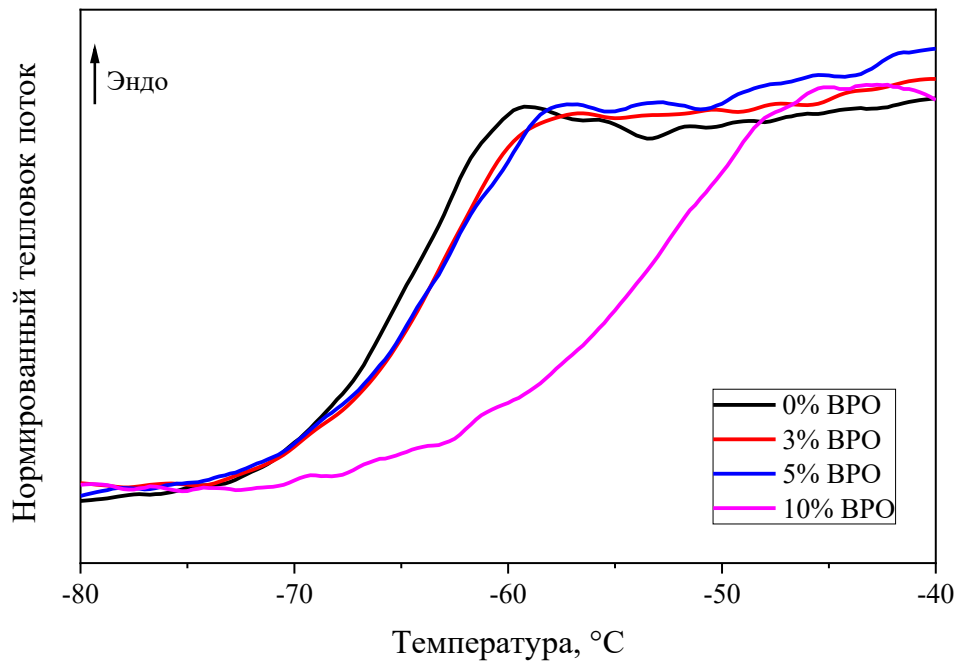


Рисунок 4.1.13 – Фрагмент кривых нагрева образцов линейного и сшитого PCL. Скорость предшествующего охлаждения – 5000 К/с, скорость измерительного нагрева – 1000 К/с.

Таблица 4.1.5 – Температура стеклования T_g образцов PCL с различной плотностью сшивки (значения определены графически по точкам перегиба на термограммах). Скорость нагрева – 1000 К/с, скорость предшествующего охлаждения – 5000 К/с.

Образец	Плотность сшивки N , моль/м ³	Температура стеклообразного перехода T_g , °C
0% ВРО	0	-65,6
3% ВРО	48,4 ± 4	-65,0
5% ВРО	143,3 ± 4	-64,6
10% ВРО	209,2 ± 3	-54,0

С увеличением плотности сшивки PCL наблюдается увеличение полупериода его нуклеации во всем диапазоне температур. Таким образом, в случае PCL поперечные сшивки затрудняют стадию зародышеобразования, что является неочевидным фактом, учитывая различия в существовавших представлениях. Так, на основании теоретических положений сообщалось о двойственном влиянии плотности сшивки на скорость кристаллизации [11]. Уменьшение скорости

кристаллизации авторы связывают с уменьшением подвижности макромолекул, а скорость нуклеации, по их мнению, должна увеличиваться с ростом плотности сшивки вследствие увеличения вязкости системы. Однако представленные экспериментальные данные, основанные на прямом изучении процесса, показали, что это утверждение не соответствует действительности (как минимум в случае сшитого PCL). Для подтверждения или опровержения общего характера данного вывода возникла необходимость в расширении круга изучаемых сшитых полимеров.

4.2 Кинетика кристаллизации и нуклеации сшитого PBT

4.2.1 Характеристика полученных образцов

4.2.1.1 Определение плотности сшивки методом ^1H ЯМР спектроскопии

На рисунке 4.2.1а в качестве примера показан ^1H ЯМР-спектр геля сшитого образца PBT–10 в смеси ТФУК и CDCl_3 (сигналы в геле существенно уширены по сравнению с обычными спектрами в растворе). В соответствии с выполненным ранее отнесением сигналов ЯМР для такого геля [50], отношение площадей группы сигналов ароматических протонов от фрагмента C_6H_4 терефталевой кислоты ($S(\text{H}^{\text{phenylene}})$, $\delta = 7,70\text{--}8,66$ м.д.) и сигнала третичного атома водорода глицерина ($S(\text{tert-H}^{\text{glycerol}})$, $\delta = 6,05\text{--}6,30$ м.д.) было использовано для расчета относительного количества сшивок (N_R) (числа сшивок на один остаток терефталата) и пространственной плотности сшивок (N_S) для каждого образца PBT (Таблица 4.2.1):

$$N_R = \frac{S(\text{tert-H}^{\text{glycerol}})}{S(\text{H}^{\text{phenylene}}) / 4} \quad (4.2.1),$$

$$\begin{aligned} N_S &= N_R \cdot C(\text{C}_6\text{H}_4) = N_R \cdot \frac{n(\text{C}_6\text{H}_4)}{V(\text{PBT})} = N_R \cdot \frac{m(\text{PBT}) / M_1}{V(\text{PBT})} = \\ &= N_R \cdot \frac{V(\text{PBT}) \cdot \rho(\text{PBT}) / M_1}{V(\text{PBT})} = N_R \cdot \frac{\rho(\text{PBT})}{M_1} \quad (4.2.2), \end{aligned}$$

где $C(C_6H_4)$ – молярная концентрация фениленовых групп в объеме полимера, $V(PBT)$, $m(PBT)$ и $\rho(PBT)$ – объем, масса и плотность полимера соответственно, M_l – средняя молярная масса повторяющегося полимерного элемента. Плотность полимера была определена методом гидростатического взвешивания ($\rho(PBT) = 1,4$ г/см³). Поскольку значения молярной массы глицерина и БД близки, а доля глицериновых фрагментов довольно мала, молярная масса повторяющегося звена во всех образцах РВТ была принята равной молярной массе повторяющегося звена в линейном РВТ ($M_l = 220$ г/моль). Следовательно,

$$N_s \left[\text{моль} / \text{м}^3 \right] = 6,4 \times 10^3 N_R \quad (4.2.3).$$

Спектры образцов форполимера РВТ, полученные после первой стадии синтеза с участием ТФХ, БД и глицерина, не содержат сигналов третичных протонов глицерина (Рисунок 4.2.1б). Это наблюдение согласуется с тем фактом, что в растворе форполимера отсутствовала гель-фракция. Для образцов РВТ–15 и РВТ–20, полученных с добавлением сравнительно большого количества глицерина, не удалось получить спектры ЯМР с хорошим разрешением из-за неоднородности магнитного поля в их гелях. Попытка замены смеси растворителей на ГФИП/ $CDCl_3$ также не привела к получению спектров приемлемого качества.

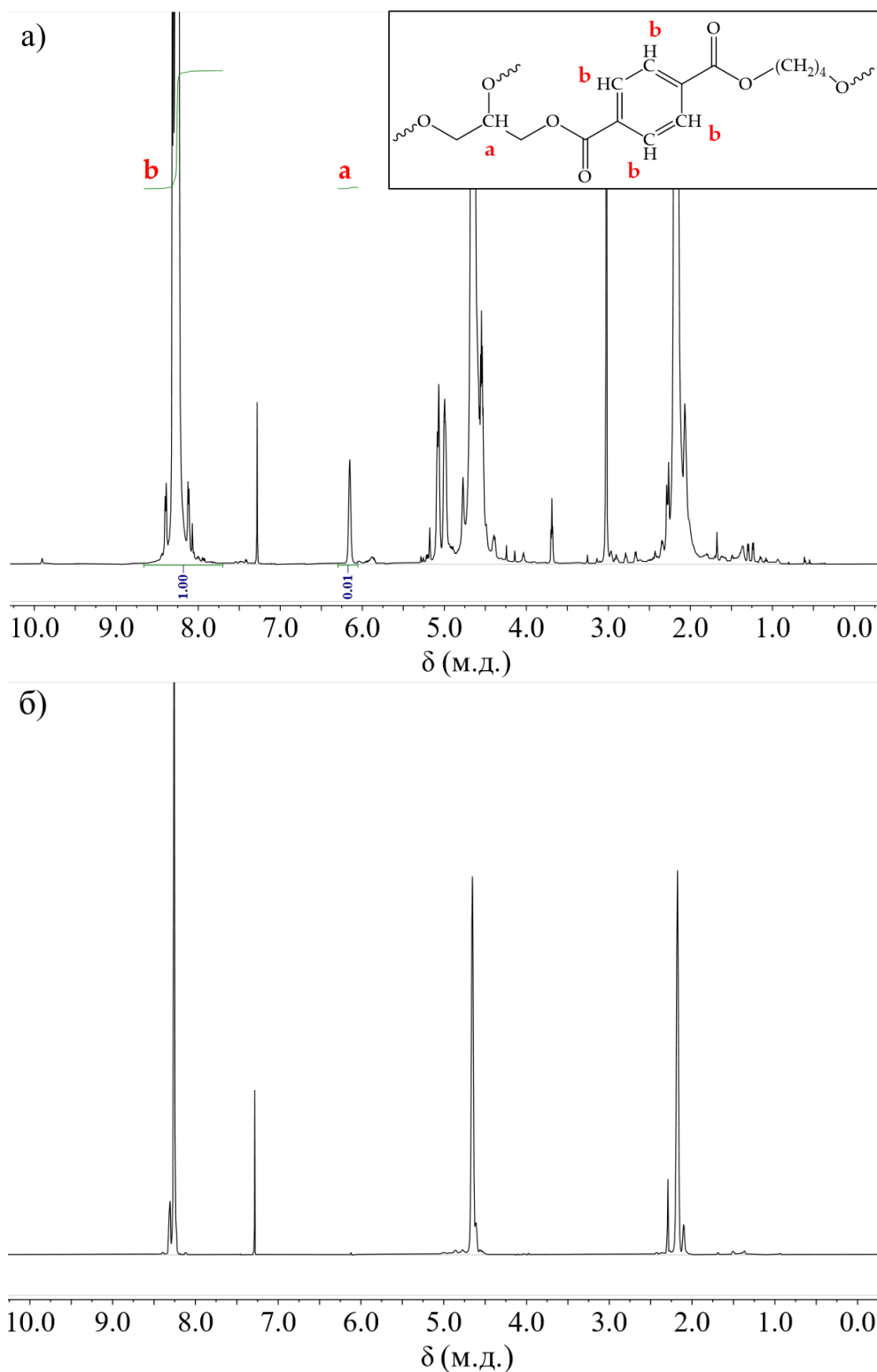


Рисунок 4.2.1 – Примеры спектров ЯМР ^1H (частота 600 МГц) в смеси ТФА– CDCl_3 (объемное соотношение 7:2): а) геля из сшитого образца РВТ (РВТ–10), полученный после второй стадии синтеза; б) раствора форполимера РВТ–глицерин (форРВТ–10), полученного после первой стадии синтеза.

Таблица 4.2.1 – Значения относительного числа поперечных связей N_R и плотности сшивки N_S синтезированных образцов РВТ.

Образец	Глицерин:ТФХ	$N_R \times 10^3$	N_S , моль/м ³
РВТ–0	0	0	0
РВТ–3	0,03	$20 \pm 0,4$	$130 \pm 2,5$
РВТ–5	0,05	$27 \pm 1,2$	$170 \pm 7,6$
РВТ–10	0,10	$43 \pm 1,1$	$270 \pm 7,0$

Как и ожидалось, значения пространственной плотности сшивки возрастают с увеличением мольной доли глицерина в реакционной смеси. Значения N_R ниже, чем соотношение глицерин:ТФХ, поскольку не все молекулы глицерина встраиваются в полимер в ходе синтеза, а некоторые из встроенных молекул могут быть связаны менее чем с тремя терефталатными группами.

4.2.1.2 Исследование теплофизических характеристик методом классической ДСК

На следующем этапе был выполнен ДСК-анализ полученных образцов линейного и сшитого РВТ. Результаты, полученные при нагревании со скоростью 10 К/мин после охлаждения со скоростью 5 К/мин, показаны на рисунке 4.2.2а. Значения энтальпии плавления ΔH_m и температуры плавления T_m , определенные по этим кривым, приведены в таблице 4.2.2. Оба параметра имеют тенденцию к уменьшению с ростом плотности поперечных связей. Аналогичная тенденция наблюдалась ранее при анализе разветвленных РВТ [36, 271] и полиэтилентерефталата (PET) [44] с ростом доли сомономеров, для коммерчески доступного РВТ, модифицированного с помощью глицерина путем твердофазной полимеризации (SSP) [242], а также для образцов PCL с ростом плотности сшивки, что было показано выше (Таблица 4.1.2). Во всех случаях такое поведение объясняется появлением и ростом числа дефектов в кристаллической структуре и сопутствующим уменьшением размера кристаллитов.

На рисунке 4.2.2б приведены аналогичные ДСК-кривые нагревания образцов форполимеров, полученных после первой стадии синтеза. Для них также наблюдается понижение температуры пиков плавления. Для образцов форполимеров с наибольшим добавлением глицерина (форРВТ–15 и форРВТ–20) наблюдается появление пика холодной кристаллизации, сопровождающееся исчезновением сигналов на кривых охлаждения, что указывает на значительно более низкую скорость кристаллизации этих образцов. Примечательно, что после проведения второй стадии соответствующие образцы (РВТ–15 и РВТ–20) перестают проявлять какие-либо признаки кристалличности (Рисунок 4.2.2а).

Таблица 4.2.2 – Значения температуры максимумов первого и второго пиков плавления, энтальпии плавления и вычисленная кристалличность образцов РВТ. Воспроизводимость значений температуры и теплового потока составила 0,1 К и 1 % соответственно.

Образец	N_S , моль/м ³	T_m , 1 ^й пик, °С	T_m , 2 ^й пик, °С	ΔH_m , Дж/г	x_c , %
РВТ–0	0	209,2	218,3	54,4	38
РВТ–3	130	203,2	213,6	45,3	31
РВТ–5	170	203,3	213,4	40,6	28
РВТ–10	270	196,3	205,6	36,4	25
РВТ–15	N/A	N/A	N/A	0	0
РВТ–20	N/A	N/A	N/A	0	0

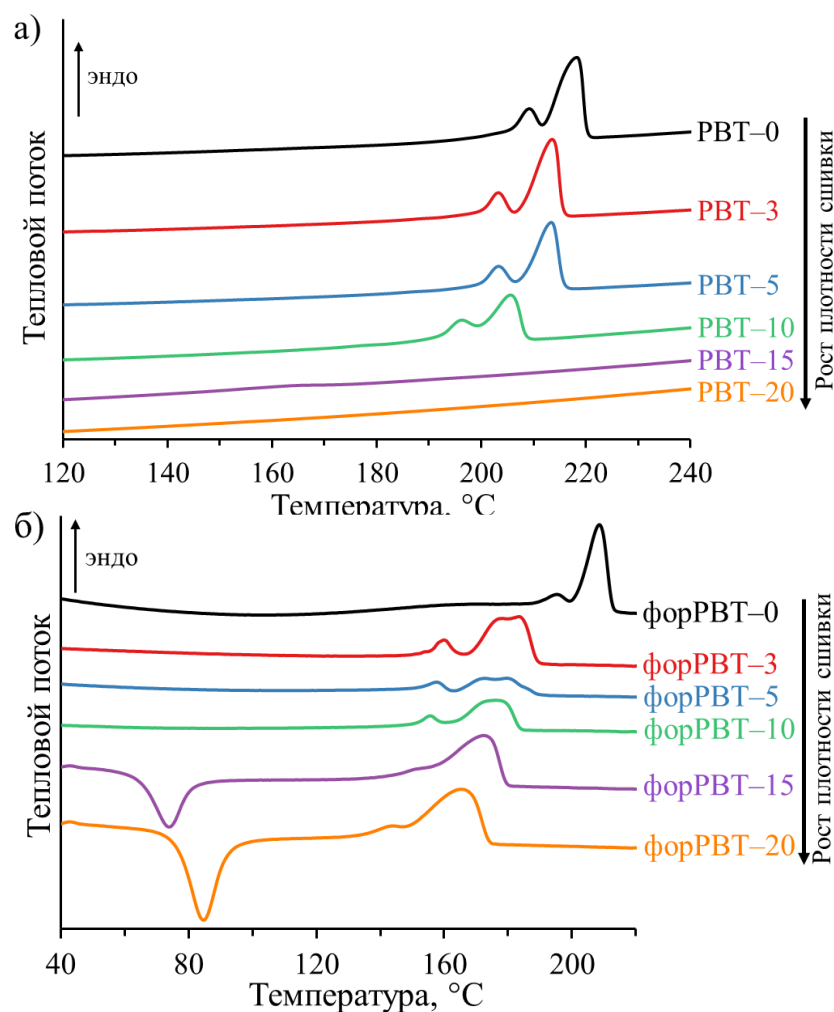


Рисунок 4.2.2 – ДСК-кривые нагреваия: а) линейного и сшитых образцов РВТ; б) образцов соответствующих форполимеров, полученных после первой стадии синтеза. Скорость нагреваия – 10 К/мин, скорость предшествующего охлаждения – 5 К/мин. Для наглядности кривые сдвинуты по вертикали. Соответствующие кривые охлаждения приведены в следующем разделе 4.2.2.

Как линейный, так и сшитый РВТ имеют несколько пиков плавления. Согласно многочисленным ранним работам, посвященным изучению РЕТ и РВТ, такое поведение свойственно данным полиэфиром и объясняется протеканием процесса реорганизации кристаллов [36, 213, 214, 221, 272–275]. Недавно открытый доступ к высоким скоростям нагреваия в методе БСК позволил исследователям с уверенностью утверждать об этом, поскольку кинетическое подавление быстрого процесса реорганизации стало возможным. Это также будет показано в подразделе 4.2.3.1.

Температура плавления (T_m , 2^й пик) синтезированного нами линейного РВТ близка к литературным значениям 221 – 223°C [50, 273–275]. Энтальпия плавления линейного РВТ–0 составляет 54,4 Дж/г, что хорошо согласуется со значениями, найденными в литературе для коммерчески доступного РВТ ($\Delta H_m = 52 - 55$ Дж/г [213, 276]) и РВТ, полученного другим синтетическим способом ($\Delta H_m = 50 - 57$ Дж/г [50, 242]). Принимая энтальпию плавления идеального кристаллического РВТ (ΔH_0) равной 145 Дж/г [277], кристалличность полученного линейного РВТ–0 составит 38%. При этом кристалличность остальных образцов уменьшается с увеличением плотности сшивки (Таблица 4.2.2).

4.2.1.3 Анализ степени кристалличности методом ИК-спектроскопии

ИК-спектры (МНПВО) образцов линейного и сшитого РВТ представлены на рисунке 4.2.3а [253]. Полученный спектр линейного РВТ показал высокую степень соответствия ($\geq 99\%$) спектрам РВТ, имеющимся в справочной библиотеке (пакет библиотек ATR-Bruker). На рисунке 4.2.3б показан диапазон длин волн 1000 – 740 см^{-1} , в котором наблюдаются наиболее выраженные изменения. Соотнесение обнаруженных спектральных полос с групповыми колебаниями в молекуле РВТ было проведено на основании литературных данных. При этом стоит учитывать, что положение полос спектра может отклоняться по меньшей мере в пределах 4 см^{-1} от литературных вследствие различий в параметрах регистрации спектра, а также происхождения образцов и присутствия глицерина.

Известно, что РВТ имеет две возможные кристаллические фазы – α и β [152]. Обе из них являются триклинными и отличаются лишь конформацией метиленовых фрагментов. Кристаллическая β -фаза соответствует транс-конформации и образуется в условиях механических деформаций полимера, в то время как α -фаза является более устойчивой гош-транс-гош конформацией и формируется в ходе кристаллизации при обычных условиях.

Вышеописанное хорошо согласуется с наблюдаемыми изменениями ИК-спектров серии полученных образцов РВТ: наиболее заметные различия наблюдаются в области 900 – 1000 см^{-1} , которая соответствует маятниковым

колебаниям метиленовой группы, а также в области $1300 - 1550 \text{ см}^{-1}$, соответствующей ножничным колебаниям метиленовой группы [154, 278]. Это указывает на различную кристалличность образцов. Полоса 960 см^{-1} соответствует колебаниям метиленовых фрагментов в кристаллической β -фазе и в аморфной фазе, в то время как полоса 935 см^{-1} характерна исключительно для аморфного РВТ, а полоса при 917 см^{-1} соответствует кристаллической α -фазе (Рисунок 4.2.3б).

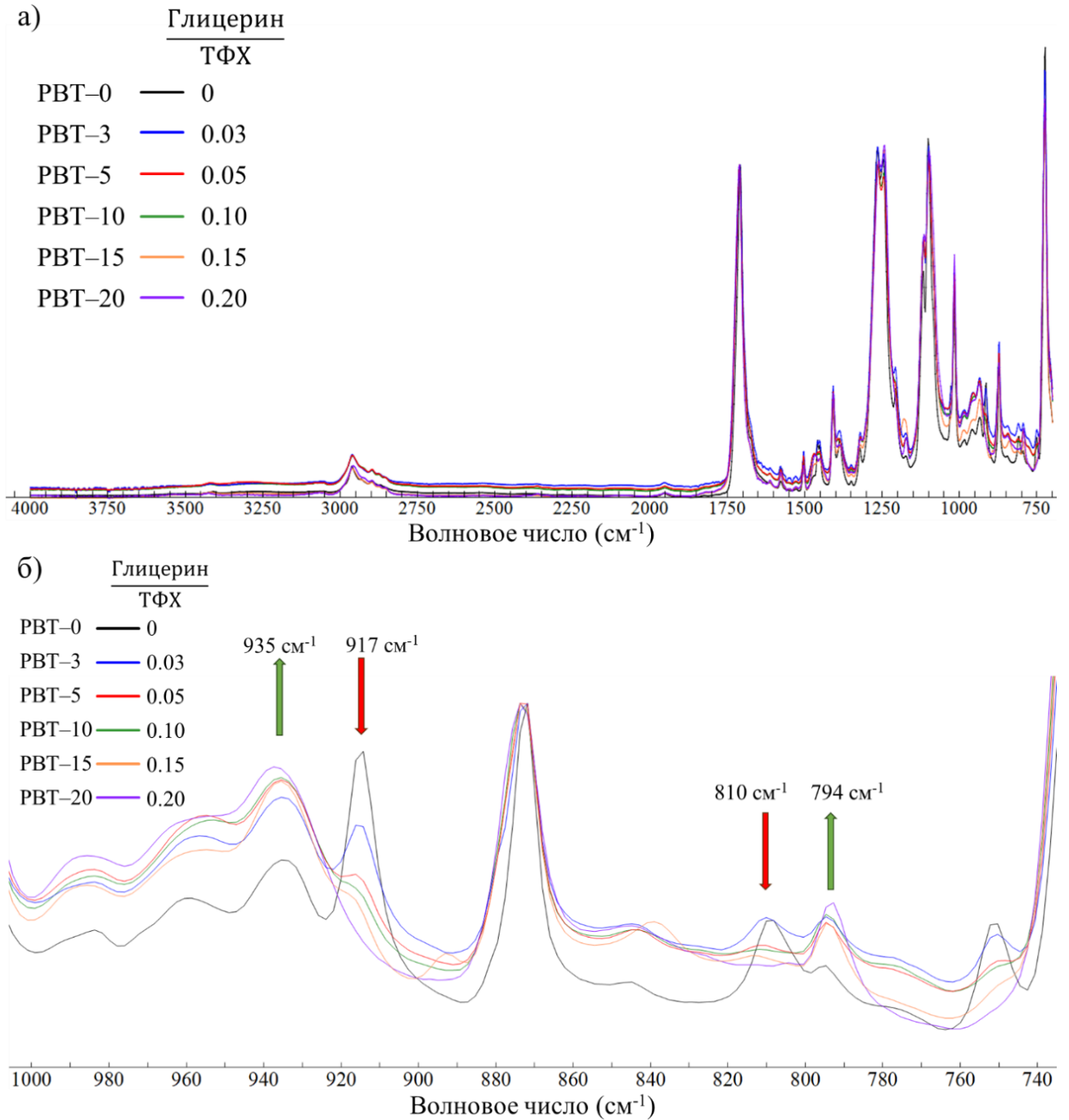


Рисунок 4.2.3 – Набор ИК-спектров образцов линейного РВТ и РВТ, сшитого глицерином: а) полный спектральный диапазон $4000 - 700 \text{ см}^{-1}$; б) спектральный

диапазон $1000 - 740 \text{ см}^{-1}$. Стрелки на рисунке б указывают направления изменений интенсивностей спектральных полос при переходе от линейного РВТ к наиболее сшитому РВТ. Спектры нормализованы относительно полосы 875 см^{-1} , соответствующей колебаниям бензольного кольца.

Помимо изменений интенсивности полос, упомянутых выше, было обнаружено, что интенсивность полосы 794 см^{-1} , соответствующей колебаниям бензольного кольца [278], изменяется синхронно и однонаправленно с интенсивностью полосы 935 см^{-1} , в то время как интенсивность полосы 810 см^{-1} изменяется одновременно с интенсивностью полосы 917 см^{-1} , соответствующей α -фазе (Рисунок 4.2.3б). Это подтверждает наблюдения, сделанные ранее [152]. При этом не было найдено каких-либо сведений, однозначно раскрывающих природу полосы 810 см^{-1} .

Основываясь на вышеизложенных наблюдениях, была произведена количественная оценка кристалличности образцов по соотношению площадей характеристических полос $917/935 \text{ см}^{-1}$ и $810/794 \text{ см}^{-1}$. Близкое расположение этих характеристических полос друг к другу в каждой из этих пар позволяет игнорировать влияние длины волны на глубину проникновения и интенсивность поглощения. Перед оценкой все спектры серии были нормализованы относительно полосы 875 см^{-1} , соответствующей колебаниям бензольного кольца (B_{lu}) [152] (Рисунок 4.2.3б). В качестве базовой линии для расчета площадей полос была выбрана прямая линия.

Для расчета отношения площадей полос $810/794 \text{ см}^{-1}$ проводилось разложение экспериментального спектра на сумму гауссовых составляющих в диапазоне длин волн от 765 до 825 см^{-1} для серии образцов. При этом в ходе выполнения процедуры было обнаружено, что данный диапазон можно разложить как на три, так и на четыре компонента (Рисунок 4.2.4). В обоих случаях основными компонентами являются полосы 779 см^{-1} , 794 см^{-1} и 810 см^{-1} , а во втором варианте разложения присутствует дополнительный компонент 802 см^{-1} . Полоса 779 см^{-1} существенно не влияет на результат, поскольку она расположена на периферии

рассматриваемого диапазона и четко отделяется от других. Влияние компонента 802 см^{-1} на результат аппроксимации более значительно, поскольку он находится между двух характеристических полос 810 см^{-1} и 794 см^{-1} . При этом для линейного РВТ учет компонента 802 см^{-1} не приводит к существенному изменению качества аппроксимации (зеленые кривые на рисунке 4.2.4). Однако по мере увеличения концентрации глицерина и плотности сшивки игнорировать этот компонент становится труднее, поскольку расхождения между аппроксимирующей кривой и экспериментальными значениями становятся существенными (Рисунок 4.2.5). Поэтому в конечном счете было использовано разложение на 4 компонента, как показано на рисунке 4.2.4б.

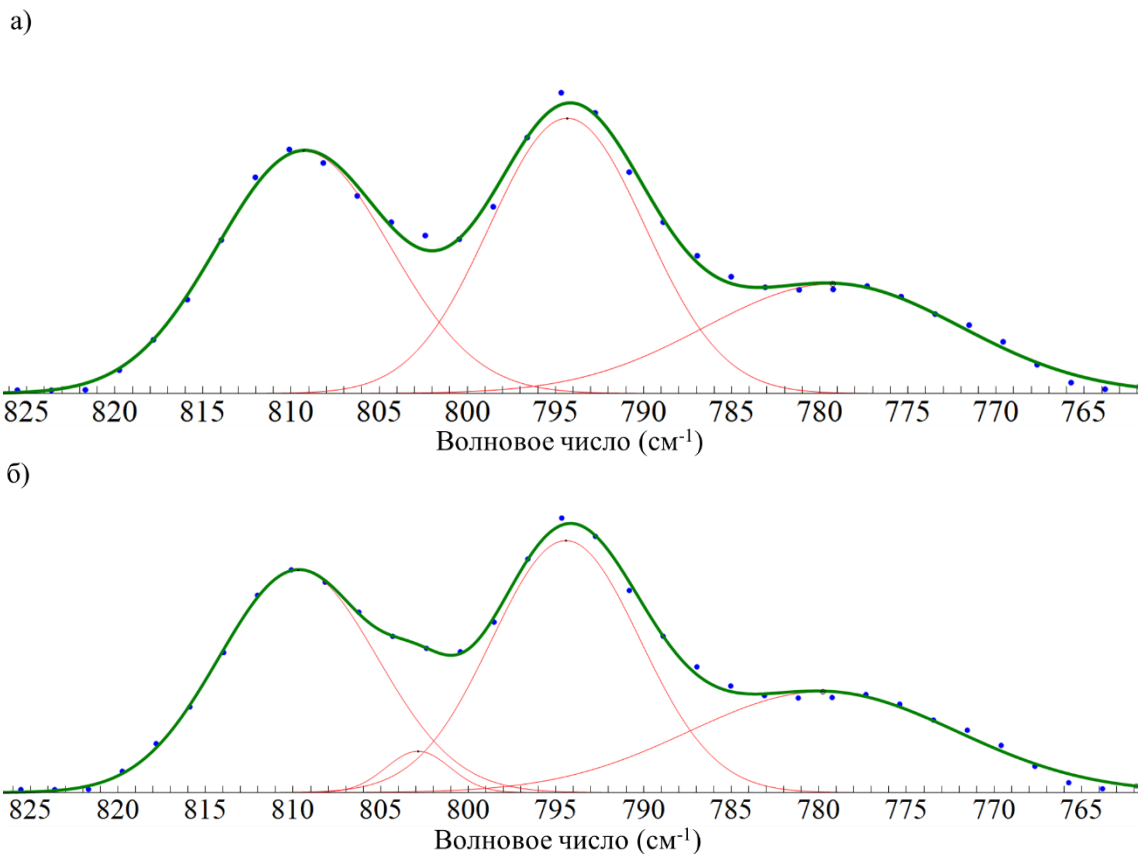


Рисунок 4.2.4 – Диапазон ИК-спектра $825 - 765\text{ см}^{-1}$ слабо сшитого образца РВТ-3: варианты разложения на: а) 3 компонента; б) 4 компонента. Синие точки – экспериментальные значения, красные линии – гауссовы компоненты, зеленая линия – результирующая кривая аппроксимации.

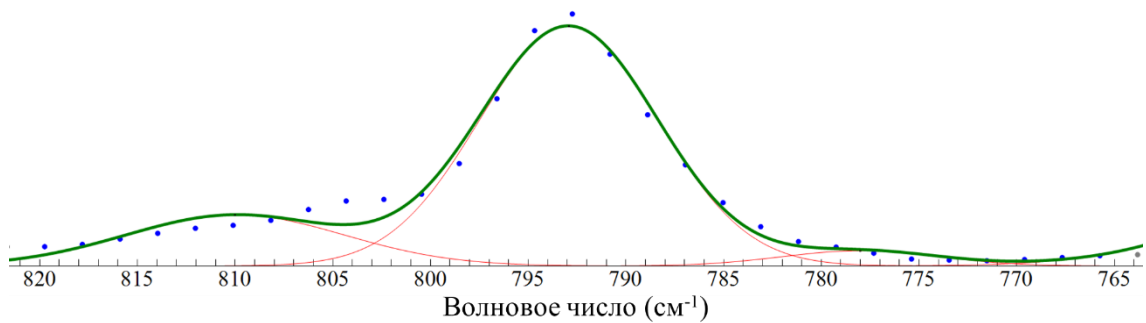


Рисунок 4.2.5 – Диапазон ИК-спектра $825 - 765 \text{ см}^{-1}$ наиболее сильно сшитого образца РВТ-20 в варианте разложения на 3 гауссовых компонента. Синие точки – экспериментальные значения, красные линии – гауссовы компоненты, зеленая линия – результирующая кривая аппроксимации.

Для вычисления соотношения площадей полос $917/935 \text{ см}^{-1}$, было проведено разложение на три основные гауссовы компоненты с максимумами при 917 см^{-1} , 935 см^{-1} и 956 см^{-1} (Рисунок 4.2.6). Для улучшения качества аппроксимации была дополнительно учтена четвертая соседняя компонента 985 см^{-1} , косвенно влияющая на величину площади полосы 956 см^{-1} и, следовательно, 935 см^{-1} . Стоит отметить, что между характеристическими полосами 917 см^{-1} и 935 см^{-1} отсутствуют дополнительные полосы, в отличие от предыдущего рассмотренного случая с соотношением $810/794 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, интенсивность сигналов полос $917/935 \text{ см}^{-1}$ в 2 – 3 раза выше, чем в случае $810/794 \text{ см}^{-1}$, что повышает надежность результатов.

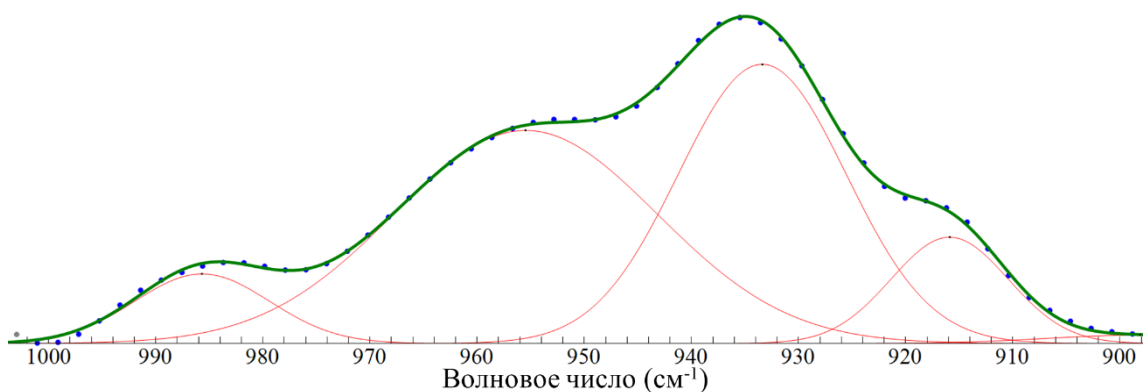


Рисунок 4.2.6 – Диапазон ИК-спектра $1000 - 900 \text{ см}^{-1}$ сшитого РВТ, разложенный на гауссовы компоненты. Зеленые точки – экспериментальные значения, красные линии – гауссовы компоненты, зеленая линия – результирующая кривая аппроксимации.

Результаты вычислений соотношений значений площади указанных полос приведены в таблице 4.2.3. Соотношения площадей полос $810/794 \text{ см}^{-1}$ и $917/935 \text{ см}^{-1}$ для исследованных образцов коррелируют друг с другом (Рисунок 4.2.7).

Таблица 4.2.3 – Соотношение площади полос ИК-спектров образцов РВТ.

Мольное отношение глицерин : ТФХ	Соотношение площадей полос $812/794 \text{ см}^{-1}$	Соотношение площадей полос $917/935 \text{ см}^{-1}$
0	1,57	0,89
0,03	0,97	0,49
0,05	0,53	0,28
0,10	0,37	0,23
0,15	0,25	0,18
0,20	0,13	0,04

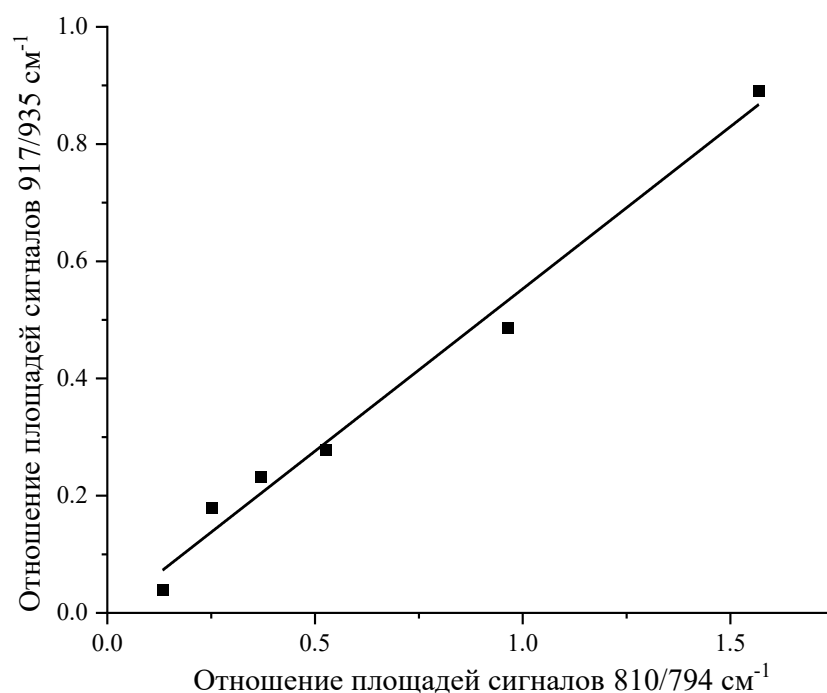
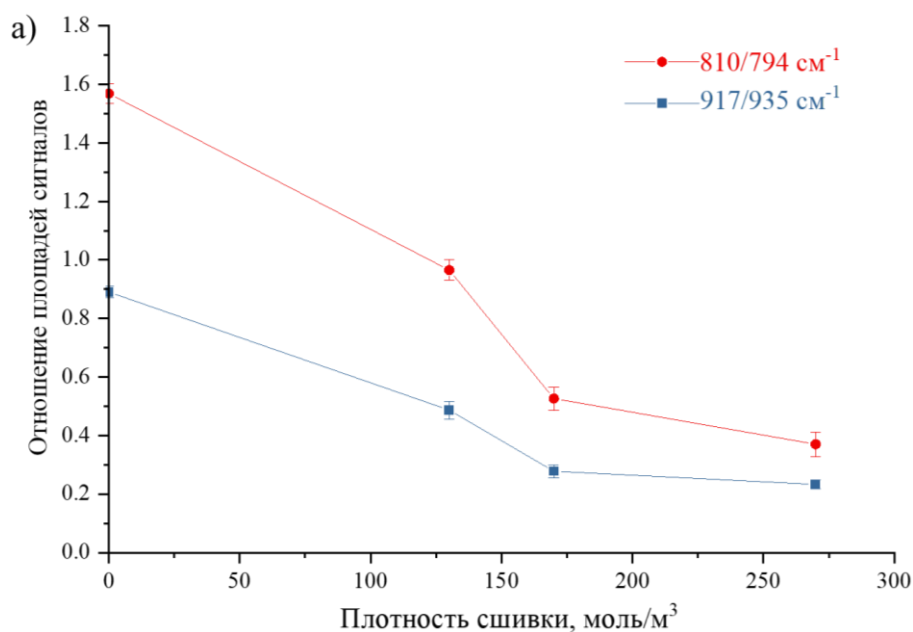


Рисунок 4.2.7 – Корреляция отношения значений площади полос ИК-спектра $917/935 \text{ см}^{-1}$ с отношением значений площади спектральных полос $810/794 \text{ см}^{-1}$ образцов РВТ с различной плотностью сшивки.

Значения плотности глицериновых сшивок образцов РВТ, определенные с помощью метода ^1H ЯМР-спектроскопии, а также значения $x_c/(1-x_c)$ (где x_c –

кристалличность, определенная методом ДСК), характеризующие соотношение кристаллической и аморфной фаз полимера, были сопоставлены с анализируемыми соотношениями площадей полос инфракрасного спектра. Отношения площадей сигналов $810/794\text{ см}^{-1}$ и $917/935\text{ см}^{-1}$ уменьшаются с ростом плотности сшивки (Рисунок 4.2.8а) и уменьшением доли кристаллической фазы полимера (Рисунок 4.2.8б).

Этот результат дает возможность использования неразрушающего метода ИК-спектроскопии для оценки плотности сшивки РВТ путем анализа указанных спектральных полос. При этом предпочтительнее использовать соотношение площади полос $917/935\text{ см}^{-1}$, поскольку в этом случае отношение сигнал/шум выше, а между характеристическими полосами нет посторонних компонентов. По-видимому, увеличение числа поперечных сшивок оказывает влияние на интенсивность указанных спектральных полос не напрямую, а косвенно через падение кристалличности РВТ.



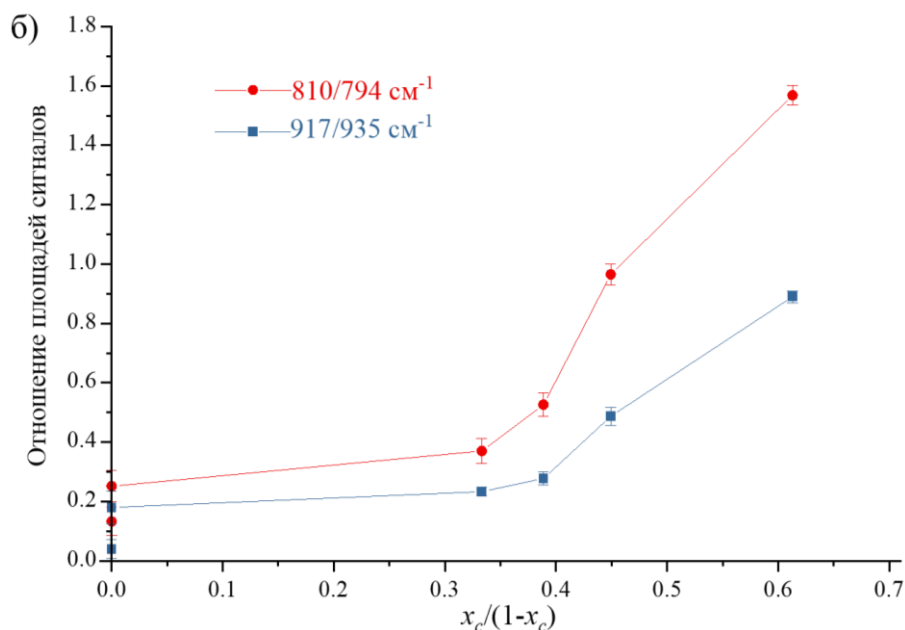


Рисунок 4.2.8 – Зависимость отношения площадей сигналов 810/794 см^{-1} и 917/935 см^{-1} : а) от плотности сшивки РВТ; б) от соотношения долей $x_c/(1-x_c)$ кристаллической и аморфной фаз РВТ.

4.2.2 Изучение кинетики неізотермической кристаллизации сшитого РВТ методом классической ДСК

На основе кривых охлаждения образцов РВТ с различной плотностью сшивки (Рисунок 4.2.9) была изучена кинетика неізотермической кристаллизации с использованием модели ДМАЕК, модифицированной Езёрным [259] (уравнения 4.1.2 и 4.1.3). На этих кривых во всех случаях наблюдается один экзотермический пик. При этом увеличение плотности сшивки РВТ приводит к монотонному смещению пиков кристаллизации в сторону более низких температур (Рисунок 4.2.10).

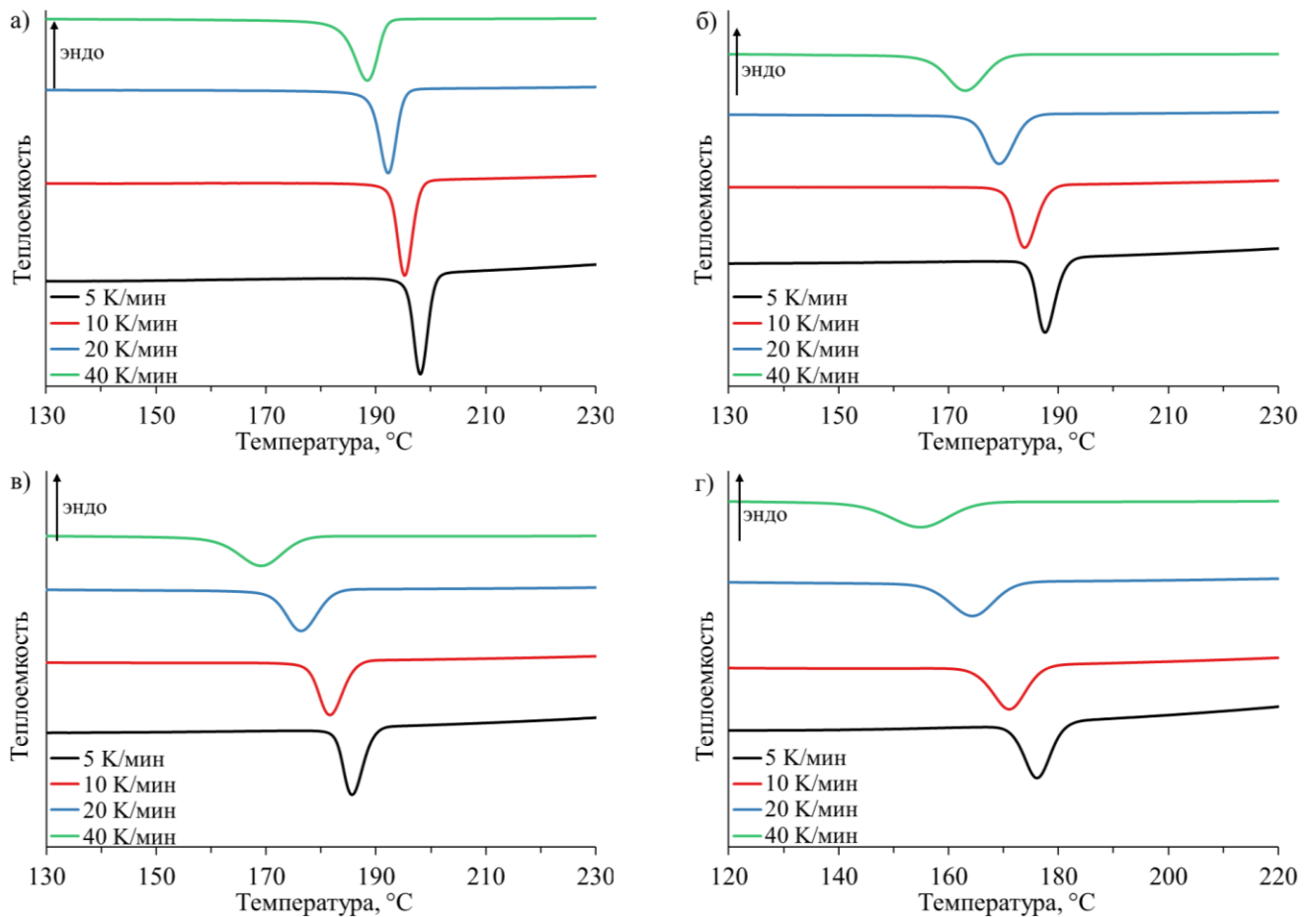


Рисунок 4.2.9 – ДСК-кривые охлаждения образцов РВТ с различной плотностью сшивки: а) РВТ-0, б) РВТ-3, в) РВТ-5, г) РВТ-10. Для наглядности и удобства сравнения кривые смещены по вертикали.

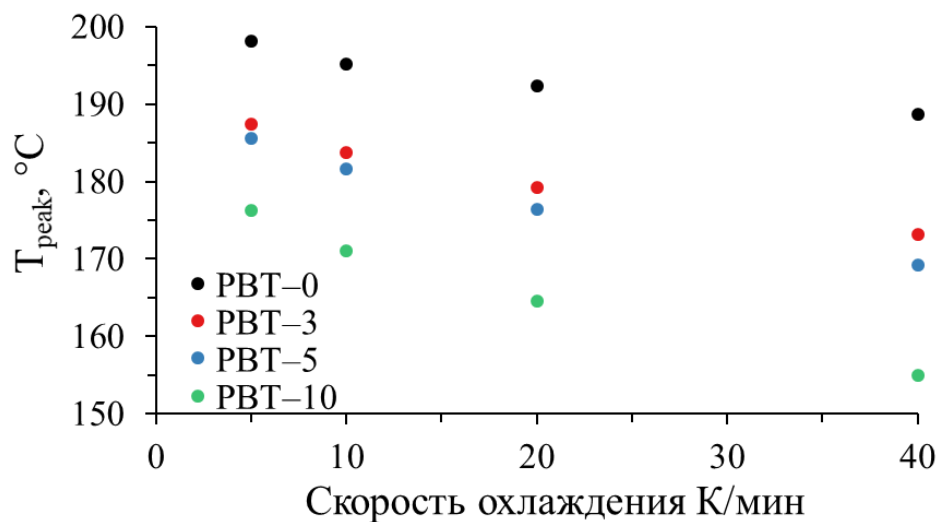


Рисунок 4.2.10 – Зависимость температуры максимума пика кристаллизации от скорости охлаждения образцов линейного и сшитого РВТ.

Обработка кривых охлаждения ДСК (Рисунок 4.2.9) в соответствии с уравнением 4.1.4 позволила получить графики Аврами в координатах $\ln(-\ln(1-X_c(t)))$ против $\ln(t)$ (Рисунок 4.2.11). Для проведения анализа кинетики неізотермической кристаллизации была выбрана область на графиках, соответствующая условию $X_c(t) \in [0,25; 0,75]$, как показано на рисунке. Эта область характеризуется почти линейным характером зависимости: при более высоких значениях $X_c(t)$ могут наблюдаться отклонения из-за вторичной кристаллизации, в то время как на начальных стадиях кристаллизации существенное влияние оказывает ошибка интегрирования. Аналогичным образом центральная часть зависимостей Аврами была выбрана для анализа в ряде предыдущих исследований [279–284].

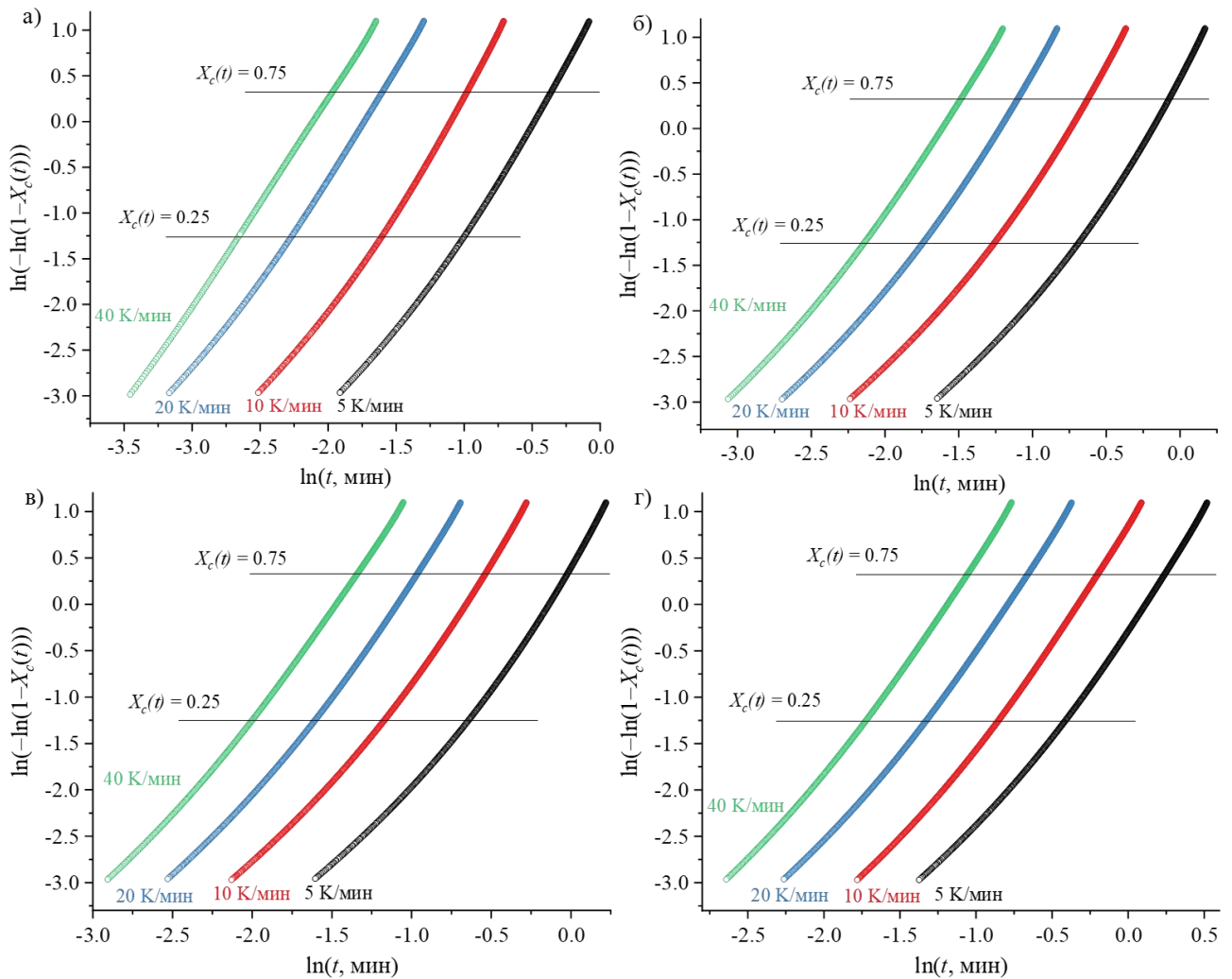


Рисунок 4.2.11 – Графики зависимости $\ln(-\ln(1 - X_c(t)))$ от $\ln(t)$ (графики Аврами) для серии образцов РВТ с различной плотностью сшивки: а) РВТ–0, б) РВТ–3, в) РВТ–5, г) РВТ–10.

На основе полученных данных были найдены значения константы Z_c , параметра Аврами n и $t_{1/2}$ для серии образцов РВТ. Эти значения, а также значения температур начала T_{onset} и максимума пика кристаллизации T_{peak} приведены в таблице 4.2.4. При низких скоростях охлаждения значение параметра n для всех образцов находится в диапазоне от 2,4 до 2,6, что может свидетельствовать об аналогичном механизме кристаллизации для образцов с различной плотностью сшивок. Полученные значения n хорошо согласуются с имеющимися данными по кинетике изотермической кристаллизации линейного РВТ в соответствующем температурном диапазоне ($n = 2,3 - 2,6$) [285, 286]. Кинетические параметры указывают на замедление кристаллизации вследствие образования поперечных связей. Полупериод кристаллизации $t_{1/2}$ при фиксированной скорости охлаждения имеет тенденцию к увеличению с ростом плотности сшивки РВТ, в то время как параметр Z_c снижается. Аналогичные результаты получены при изучении неизотермической кинетики кристаллизации сшитого PCL (раздел 4.1.2).

Таблица 4.2.4 – Температура максимума пика кристаллизации T_{peak} , температура начала кристаллизации T_{onset} и кинетические параметры Z_c , n и $t_{1/2}$ для серии образцов РВТ с различной плотностью сшивки.

Образец	Скорость охлаждения, К/мин	T_{peak} , °C	T_{onset} , °C	n	Z_t	Z_c	$t_{1/2}$, мин
РВТ–0	5	198,2	200,8	2,5	3,4	1,28	0,53
	10	195,2	198,2	2,6	16,9	1,33	0,29
	20	192,4	195,2	2,4	62,5	1,23	0,15
	40	188,7	192,0	2,3	127,2	1,13	0,10
РВТ–3	5	187,4	191,4	2,6	1,6	1,10	0,72
	10	183,8	188,2	2,6	6,7	1,21	0,41
	20	179,2	184,5	2,5	20,8	1,16	0,25
	40	173,1	179,9	2,4	51,7	1,10	0,17

PBT-5	5	185,6	189,7	2,6	1,4	1,07	0,76
	10	181,6	186,3	2,5	5,2	1,18	0,45
	20	176,4	182,3	2,5	15,2	1,15	0,29
	40	169,2	176,8	2,4	34,9	1,09	0,20
PBT-10	5	176,2	181,0	2,4	0,8	0,95	0,96
	10	171,1	177,2	2,4	2,2	1,08	0,62
	20	164,5	172,0	2,4	6,6	1,10	0,39
	40	155,0	165,1	2,4	16,8	1,07	0,26

4.2.3 Изучение кинетики неизотермической кристаллизации сшитого PBT методом БСК

В соответствии с методологией, описанной выше, было проведено исследование кинетики кристаллизации образцов линейного и сшитого PBT в условиях охлаждения из расплава с постоянной скоростью. Для выполнения этой задачи для каждого образца серии была выполнена температурная программа (схема представлена на рисунке 3.6), включающая сегменты охлаждения с различной скоростью от 0,5 до 5000 К/с и сегменты нагревания с фиксированной скоростью 2000 К/с.

На полученных кривых нагревания наблюдались стеклообразный переход, энтальпийная релаксация, холодная кристаллизация и плавление кристаллов (Рисунок 4.2.12). При этом в отличие от кривых, полученных методом ДСК (Рисунок 4.2.2), плавление кристаллов на БСК-кривых обычно представлено одним пиком (за исключением образца PBT-0). Это обусловлено сравнительно высокой скоростью измерительного нагревания (2000 К/с) в методе БСК, позволяющей подавить процесс реорганизации, что будет более подробно обсуждаться ниже.

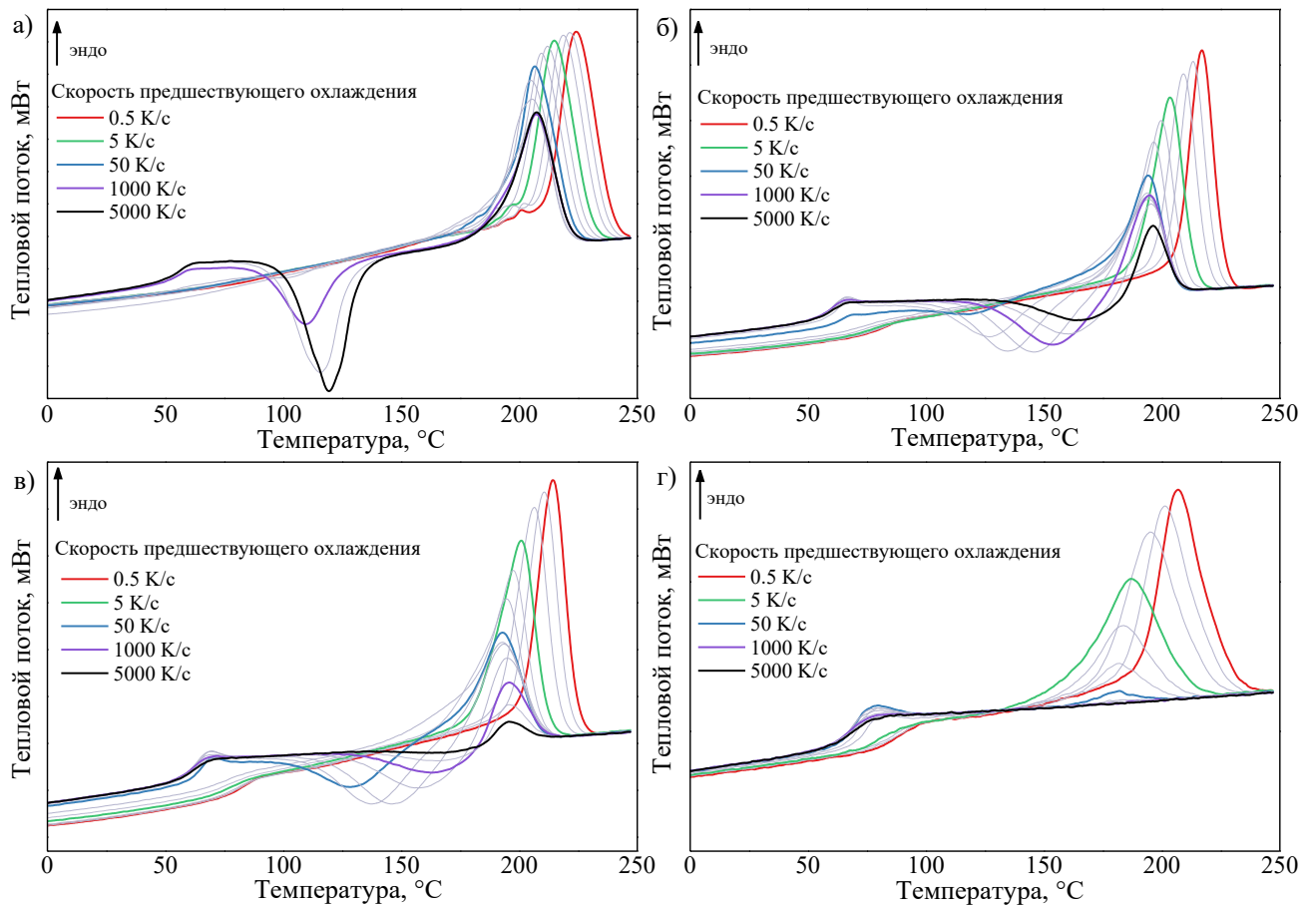


Рисунок 4.2.12 – БСК-кривые нагрева серии образцов РВТ со скоростью 2000 К/с после охлаждения с различной скоростью от 0,5 К/с (красные кривые) до 5000 К/с (черные кривые): а) РВТ–0, б) РВТ–3, в) РВТ–5, г) РВТ–10.

Температура максимума пика плавления с ростом скорости предшествующего охлаждения стремится в область более низких температур (Таблица 4.2.5), пока не достигнет практически постоянного значения. При этом рост скорости охлаждения приводит сначала к появлению на кривых нагрева пика холодной кристаллизации и последующему увеличению площади этого пика до некоторого предела. При дальнейшем росте скорости охлаждения происходит одновременное уменьшение площади пиков холодной кристаллизации и плавления кристаллической фазы (Рисунок 4.2.12б, в), что в конечном счете должно привести к полному исчезновению этих тепловых эффектов вследствие подавления процесса гомогенной нуклеации. Наиболее сшитый образец РВТ–10 не склонен к проявлению холодной кристаллизации в заданных условиях и поэтому демонстрирует полное исчезновение тепловых эффектов кристаллизации и плавления при максимальной скорости охлаждения (5000 К/с) (Рисунок 4.2.12г).

Отсутствие пика холодной кристаллизации для этого образца вызвано слишком высокой скоростью нагревания (2000 К/с). Для сравнения на Рисунке 4.2.13 приведены кривые, полученные при скорости нагревания 500 К/с с сохранением всех прочих параметров температурной программы. На этих кривых пики холодной кристаллизации ярко выражены.

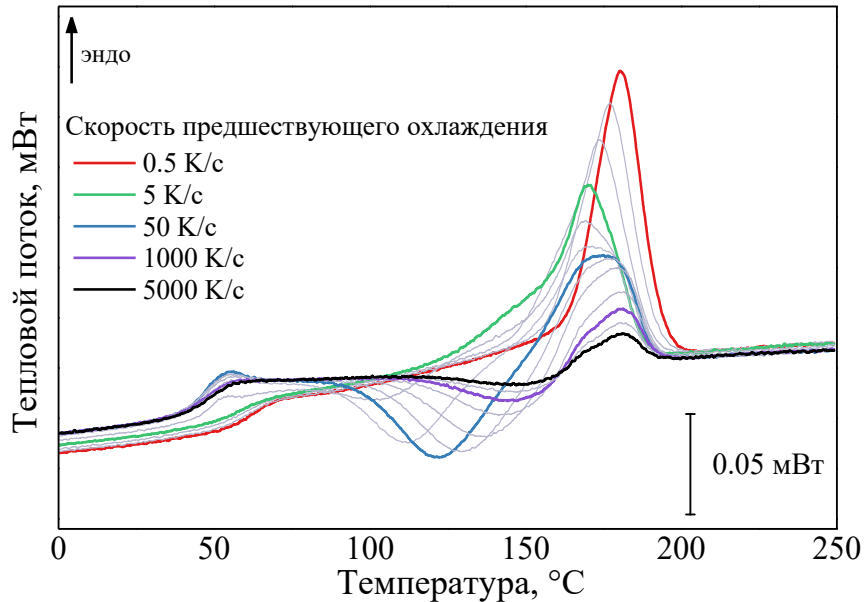


Рисунок 4.2.13 – БСК-кривые нагревания образца РВТ–10 со скоростью 500 К/с после охлаждения со различной скоростью от 0,5 К/с (красная кривая) до 5000 К/с (черная кривая).

Таблица 4.2.5 – Температура плавления T_m образцов линейного и сшитого РВТ, определенная из БСК-кривых нагревания со скоростью нагревания 2000 К/с.

Скорость предшествующего охлаждения, К/с	$T_m, ^\circ\text{C}$			
	РВТ–0	РВТ–3	РВТ–5	РВТ–10
0,5	224	217	214	207
1	221	213	211	201
2	219	209	206	195
5	215	204	201	187
10	212	200	197	183
20	209	197	195	181

50	207	194	193	182
100	205	194	193	182
200	205	194	193	N/A
500	207	194	195	N/A
1000	207	195	196	N/A
2000	207	195	196	N/A
5000	207	196	196	N/A

В случаях, когда присутствовал только пик плавления, прямая базовая линия проводилась как экстраполяция теплоемкости расплава [179, 265]. В других случаях, когда на кривых нагревания наблюдались эффекты холодной кристаллизации с последующим плавлением, базовая линия соединяла две точки на кривых, соответствующие кристаллическому и расплавленному состояниям [179, 222]. Как и в случае PCL, в качестве характеристики относительной кристалличности образца ϕ использовалось отношение общей скрытой теплоты плавления (ΔH_{OLH}) к максимально возможному значению общей скрытой теплоты плавления образца, соответствующему самой низкой скорости охлаждения (ΔH_{OLH}^{\max}). Зависимость относительной степени кристалличности образца ϕ от предшествующей скорости охлаждения для исследуемой серии образцов РВТ показана на рисунке 4.2.14а. При увеличении пространственной плотности сшивок сигмоидальная часть кривых смещается в сторону более низких скоростей охлаждения. Такой характер изменений согласуется с результатами ДСК-анализа, а именно с падением температуры кристаллизации и значений кинетических параметров Z_c и $t_{1/2}$ (Таблица 4.2.4).

Для сравнения скорости гомогенной нуклеации все полученные значения энтальпии холодной кристаллизации были нормированы на максимально возможное значение общей скрытой теплоты плавления для каждого образца ($\Delta H_{CC} / \Delta H_{OLH}^{\max}$). Зависимость нормированных значений холодной кристаллизации от скорости предшествующего охлаждения представлена на рисунке 4.2.14б.

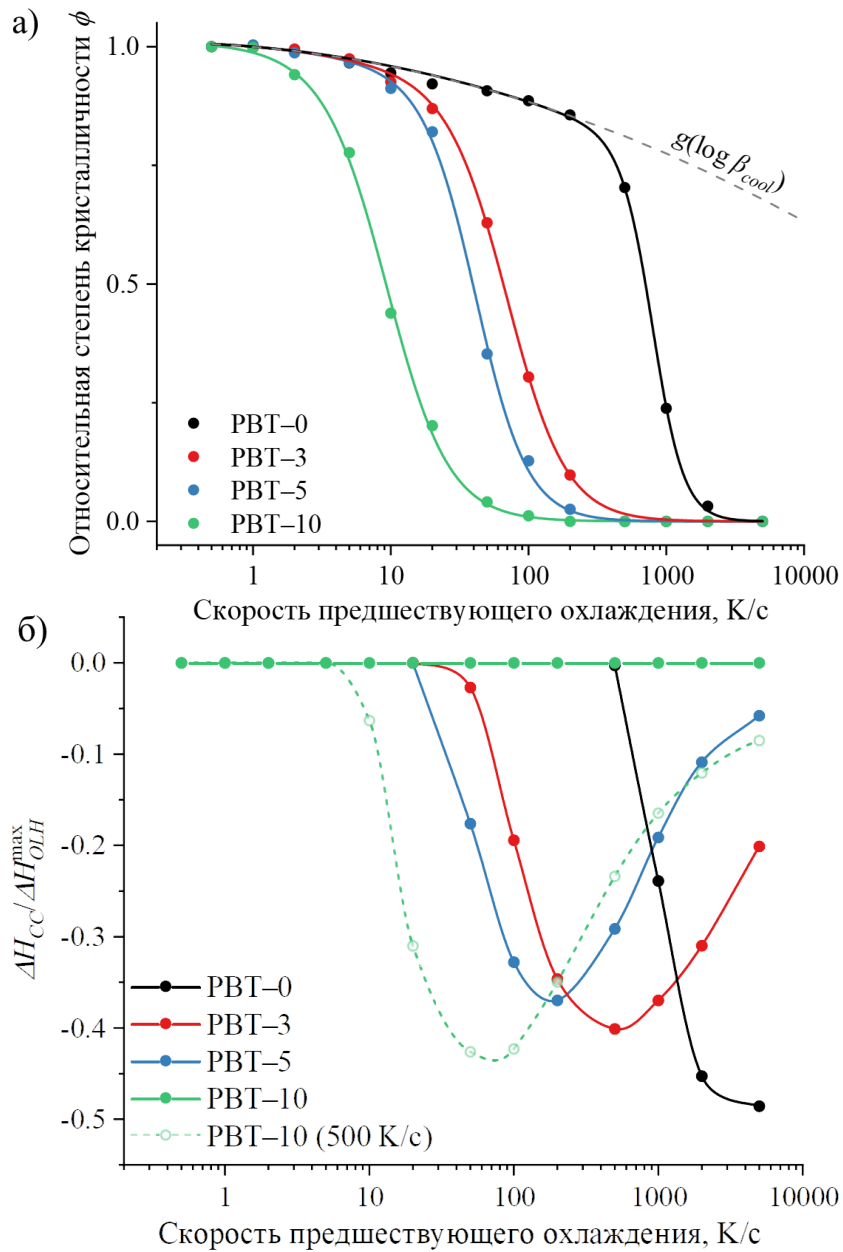


Рисунок 4.2.14 – Зависимости а) относительной степени кристалличности образца ϕ и б) нормированной энтальпии холодной кристаллизации $\Delta H_{CC} / \Delta H_{OLH}^{max}$ от скорости предшествующего охлаждения линейного и сшитых образцов РВТ. Скорость нагревания – 2000 К/с (заштрихованные кружки) и 500 К/с (полые кружки). Сплошные линии на рисунке а) соответствуют уравнению 4.1.8. Сплошные линии на рисунке б) проведены для наглядности.

Полученные зависимости относительной степени кристалличности от скорости предшествующего охлаждения (Рисунок 4.2.14а) были параметризованы с помощью модели Шаве (уравнение 4.1.8). В результате единой аппроксимации всех значений, соответствующих области низких скоростей охлаждения, были

определены значения параметров $a_1 = 0,024$ и $a_2 = 0,017$ функции $g(\log \beta_{cool})$ (уравнение 4.1.9) (графически показана на рисунке 4.2.14 серой пунктирной линией). Полученные путем аппроксимации кривых с использованием уравнений 4.1.10 – 4.1.12 значения характеристической (β_0) и критической (β_{crit}) скоростей охлаждения образцов РВТ с различной плотностью сшивки приведены в таблице 4.2.6. Оба параметра $\log \beta_0$ и $\log \beta_{crit}$ коррелируют с плотностью сшивки (N_S), определенной по результатам ЯМР-анализа (Рисунок 4.2.15).

Таблица 4.2.6 – Характеристические (β_0) и критические (β_{crit}) скорости охлаждения образцов линейного и сшитого РВТ.

Образец	N_S , моль/м ³	β_0 , К/с	β_{crit} , К/с
РВТ-0	0	812	2706
РВТ-3	130	73	695
РВТ-5	170	43	317
РВТ-10	270	10	107

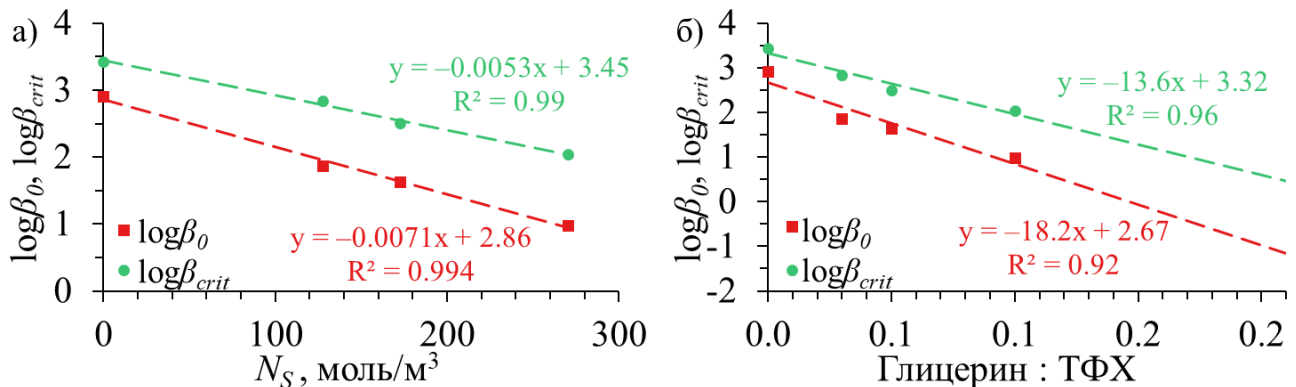


Рисунок 4.2.15 – Корреляции характеристической β_0 и критической β_{crit} скоростей охлаждения: а) с плотностью сшивки (N_S); б) с соотношением молей глицерина и ТФХ в исходной реакционной смеси.

Полученные значения $\log \beta_0$ и $\log \beta_{crit}$ также коррелируют с соотношением молей глицерина и ТФХ в исходной реакционной смеси (Рисунок 4.2.15б). Используя эту корреляцию, мы можем оценить значения характеристической и критической скоростей охлаждения для образцов РВТ-15 ($\beta_0 \approx 0,9$ К/с, $\beta_{crit} \approx 15$ К/с) и РВТ-20 ($\beta_0 \approx 0,1$ К/с, $\beta_{crit} \approx 3$ К/с), для которых не удалось определить плотность сшивки с помощью ЯМР (см. подраздел 4.2.1.1). Однако, как показал ДСК-анализ, признаки кристаллизации не наблюдались даже после охлаждения при значительно

меньшей скорости охлаждения 5 К/мин (0,083 К/с). Это может указывать на достижение определенной (пороговой) плотности сшивки, при которой достигается полная потеря способности к кристаллизации, как в случае некоторых других полимеров [287–289]. Скорость кристаллизации наиболее сшитых образцов РВТ–15 и РВТ–20 также может гипотетически не укладываться на линейную зависимость от соотношения глицерина и ТФХ, а оказаться значительно меньше.

Наблюдаемое замедление кристаллизации РВТ с увеличением плотности сшивки, как и в случае РСЛ, связано с образованием дефектов кристаллической фазы. Кроме того, образование дополнительных ковалентных связей приводит к снижению подвижности полимерных цепей, на что указывает повышение температуры стеклования (T_g) (таблица 4.2.7). Для определения этой величины была проведена отдельная серия экспериментов, представляющих собой последовательное выполнение нескольких циклов, включающих охлаждение со скоростью 5000 К/с и нагревание скоростью 2000 К/с.

Таблица 4.2.7 – Температура стеклования (T_g) образцов РВТ с различной плотностью сшивки. T_g была графически определена по точке перегиба на полученных термограммах. Скорость нагревания – 2000 К/с, скорость предшествующего охлаждения – 5000 К/с.

Образец	T_g , °С
РВТ–0	55,9
РВТ–3	60,1
РВТ–5	62,3
РВТ–10	68,7

Зависимость энтальпии холодной кристаллизации от скорости предшествующего охлаждения, показанная на рисунке 4.2.14б, как правило, не является монотонной [179, 204]. Увеличение значений энтальпии холодной кристаллизации с ростом скорости охлаждения связано с подавлением кристаллизации на охлаждении. Левое плечо V-образной зависимости характеризует число образовавшихся гомогенных зародышей к концу охлаждения.

При слишком низкой скорости охлаждения они успевают полностью превратиться в кристаллы. При большей скорости часть зародышей сохраняется, и они становятся центрами холодной кристаллизации. Поэтому левое плечо практически совпадает с зависимостью от скорости охлаждения относительной степени кристалличности ϕ , изображенной на рисунке 4.2.14а. Максимальное значение $\Delta H_{CC}/\Delta H_{OLH}^{\max}$ на рисунке 4.2.14б соответствует скорости охлаждения, вблизи которой рост кристаллов становится невозможным, и наблюдается лишь протекание стадии гомогенной нуклеации. Дальнейшее увеличение скорости охлаждения приводит к частичному подавлению самой нуклеации. При очень высоких скоростях охлаждения зависимость $\Delta H_{CC}/\Delta H_{OLH}^{\max}$ достигает плато, уровень которого зависит от числа гетерогенных зародышей и не зависит от условий охлаждения. При отсутствии гетерогенных зародышей в образце зависимость $\Delta H_{CC}/\Delta H_{OLH}^{\max}$ должна стремиться к нулевому пределу.

Для линейного РВТ–0 энтальпия холодной кристаллизации все еще увеличивается при скорости охлаждения 5000 К/с. Подавление гомогенной кристаллизации в этом случае должно происходить при гораздо более высоких скоростях охлаждения. Для сшитых образцов РВТ–3 и РВТ–5 гомогенное зародышеобразование начинает подавляться при скоростях охлаждения, превышающих критическую, но полное подавление, по-видимому, также происходит при скоростях, превышающих 5000 К/с. Как уже было отмечено, для наиболее сшитого образца РВТ–10 рост кристаллов при нагревании полностью подавляется при скорости нагревания 2000 К/с. Для наблюдения за протеканием нуклеации может быть использована более низкая скорость нагревания 500 К/с (полые кружки на рисунке 4.2.14б), что также указывает на то, что полное подавление образования гомогенных зародышей в образце РВТ–10 должно достигаться при скоростях охлаждения выше 5000 К/с.

Несмотря на тот факт, что скорости 5000 К/с недостаточно для полного подавления процесса гомогенной нуклеации в исследуемых образцах РВТ, можно заметить, что с ростом плотности сшивок происходит смещение не только левого,

но и правого плеча V-образной зависимости значений $\Delta H_{CC} / \Delta H_{OLH}^{\max}$ от скорости охлаждения. Это однозначно указывает на замедление темпа роста числа зародышей, вызванное появлением и ростом числа сшивок в РВТ. Таким образом, скорости нуклеации и кристаллизации РВТ монотонно снижаются с ростом плотности поперечных связей, аналогично РСЛ.

При исследовании РВТ, сшитого путем включения в структуру фрагментов тризамещенного глицерина, можно также допустить, что сам факт наличия глицерина в структуре даже только в виде моно- и дипроизводных без перекрестной сшивки влияет на скорость кристаллизации. По этой причине кинетика кристаллизации форполимеров РВТ (форРВТ), полученных после первой стадии синтеза, также была изучена аналогичным образом.

Действительно, было обнаружено, что кристаллизация форполимеров, которые не содержат в своей структуре поперечных глицериновых сшивок (см. раздел 4.2.1), замедляется с увеличением концентрации глицерина в исходной реакционной смеси (Рисунок 4.2.16). Это можно пронаблюдать на качественном уровне, сравнивая положение кривых в координатах: относительная степень кристалличности – скорость предшествующего охлаждения. Наблюдаемое смещение кривых в область более низких скоростей охлаждения в ряду форполимеров намного меньше, чем в ряду образцов РВТ, полученных после второй стадии. Это можно заметить по разнице в скорости кристаллизации, наглядно показанной на рисунке 4.2.16 пунктирными линиями со стрелками, а также площади закрашенной области, заключенной между кривыми. При переходе от образца с наименьшей плотностью сшивки (РВТ–3) к образцу с высокой плотностью сшивки (РВТ–10) смещение кривых сшитых образцов РВТ в область низких скоростей охлаждения усиливается. Наконец, образцы с наибольшим содержанием глицерина в исходной смеси (РВТ–15 и РВТ–20) не способны к кристаллизации, что было показано ранее при ДСК-анализе и подтверждено методом БСК. В то же время соответствующие этим образцам форполимеры (форРВТ–15 и форРВТ–20) соблюдают общий тренд на смещение кривых в область более низких скоростей охлаждения с увеличением плотности сшивки. Таким

образом, эксперименты с форполимерами подтверждают вывод о том, что фактор роста числа поперечных глицириновых сшивок оказывает гораздо более существенное влияние на скорость кристаллизации РВТ по сравнению с фактором появления глицирина, нарушающего регулярность полимерных цепей, в структуре РВТ.

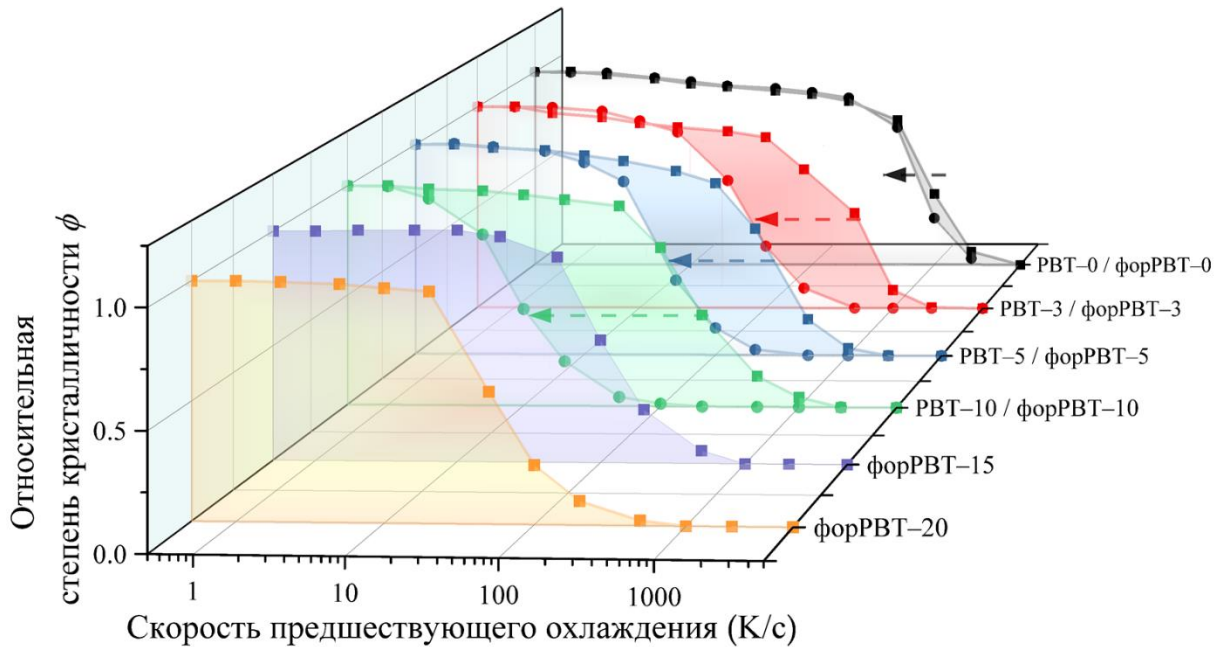


Рисунок 4.2.16 – Сравнение зависимостей относительной кристалличности образцов от скорости предшествующего охлаждения образцов форполимеров РВТ (квадраты) с соответствующими им образцами РВТ (кружки) при различном содержании глицирина в исходной реакционной смеси. Стрелками показано изменение полученных кривых при переходе от образца форполимера к полимеру.

4.2.3.1 Реорганизация кристаллов РВТ в ходе нагревания

С целью проверки природы множественных пиков плавления, обнаруженных на ДСК-кривых нагревания (Рисунок 4.2.2) образцов линейного и сшитых РВТ, были получены две серии БСК-кривых, в одной из которых варьировалась скорость предшествующего охлаждения (Рисунок 4.2.17а), а в другой – скорость нагревания (Рисунок 4.2.17б). Для максимальной наглядности в качестве примера был выбран образец форполимера (форРВТ–20). Образование кристаллической фазы, которое вызывает наличие низкотемпературного пика плавления на кривых ДСК/БСК, может быть подавлено кинетически (Рисунок 4.2.17а). На приведенном рисунке

можно видеть, как с увеличением скорости предшествующего охлаждения пик плавления сначала смещается в область низких температур (вероятно, вследствие уменьшения конечного размера кристаллитов), после чего при скорости охлаждения 50 К/с наблюдается появление второго высокотемпературного пика, положение которого остается независимым от скорости охлаждения. Дальнейший рост скорости охлаждения способствует увеличению площади этого пика с одновременным уменьшением площади низкотемпературного пика. При достижении скорости охлаждения 200 К/с появляется пик холодной кристаллизации, сигнализирующий о подавлении кристаллизации в ходе охлаждения. В конечном счете, скорость охлаждения 1000 К/с приводит к полному исчезновению низкотемпературного пика плавления, что сопровождается увеличением площади холодной кристаллизации. Таким образом, наблюдаемые изменения указывают на то, что низкотемпературный пик соответствует плавлению кристаллов, образовавшихся в ходе охлаждения.

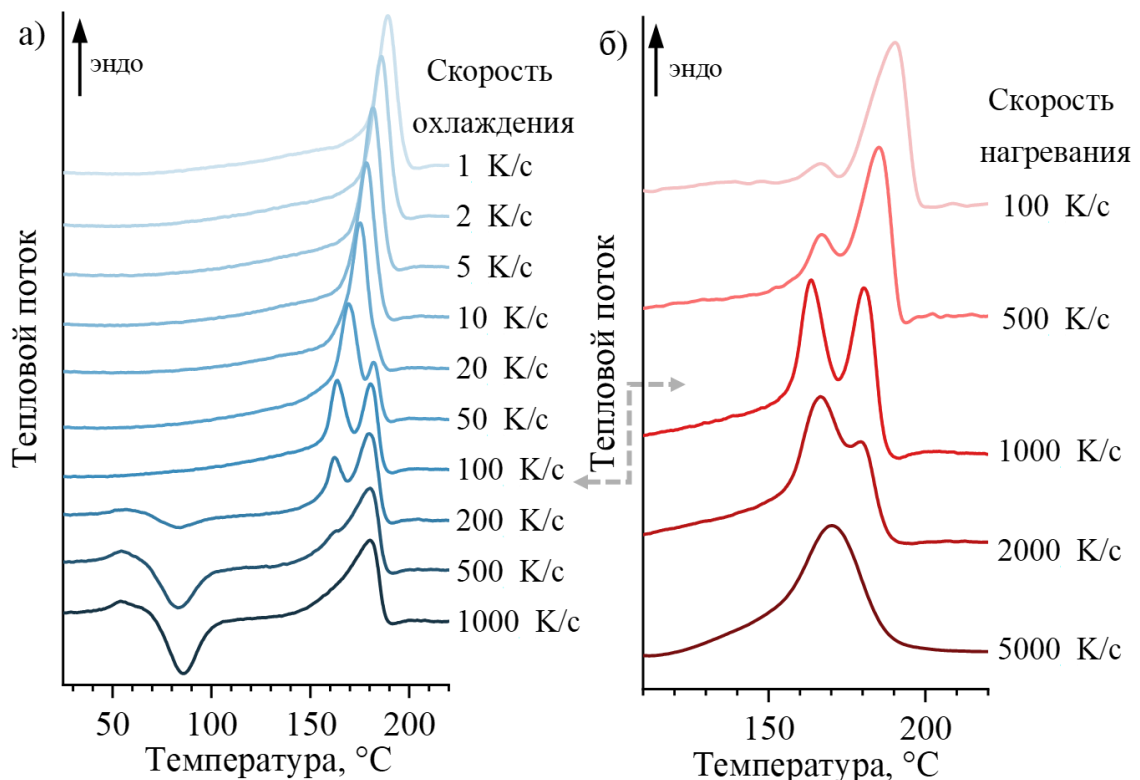


Рисунок 4.2.17 – БСК-кривые нагревания образца форРВТ–20 после предварительного охлаждения из расплава: а) скорость нагревания фиксирована и составляет 1000 К/с, на рисунке отмечена изменяющаяся скорость охлаждения; б) скорость охлаждения фиксирована и составляет 100 К/с, на рисунке показана

изменяющаяся скорость нагревания. Кривые нагревания, приведенные на рисунке б), были нормированы на значение скорости нагревания. Пунктирной стрелкой отмечена одна и та же кривая. Все кривые сдвинуты по вертикали для наглядности.

Так же, как и в случае с низкотемпературным пиком плавления, образование высокотемпературного пика может контролироваться кинетически (Рисунок 4.2.176). С увеличением скорости измерительного нагревания можно наблюдать обратную закономерность: низкотемпературный пик плавления увеличивается по площади, в то время как площадь высокотемпературного пика падает, а его положение незначительно смещается в область более низких температур. При достижении скорости нагревания 5000 К/с сигналы становятся трудно различимыми, сливаясь в один широкий эндотермический сигнал. Все это свидетельствует в пользу того, что природа высокотемпературного пика плавления напрямую связана с кристаллами, реорганизованными в ходе измерительного нагревания.

Ранее было показано, что разветвления полимерных цепей в РВТ имеют свойство замедлять процесс реорганизации кристаллов при нагревании после высокотемпературного отжига [36]. Согласно данным ДСК, соотношение пиков плавления изменяется для образцов с различной плотностью сшивки (Рисунок 4.2.2). Была произведена количественная оценка доли низкотемпературного пика от общей энтальпии плавления. Полученные значения представлены в таблице 4.2.8.

Таблица 4.2.8 – Доля низкотемпературного пика плавления для линейного и сшитых образцов РВТ при различных скоростях охлаждения и нагревания.

Образец	Доля низкотемпературного пика плавления, %					
	охлаждение	нагревание	охлаждение	нагревание	охлаждение	нагревание
	5 К/мин	10 К/мин	10 К/мин	20 К/мин	20 К/мин	20 К/мин
РВТ–0	32		32		19	
РВТ–3	28		27		15	
РВТ–5	29		28		16	
РВТ–10	37		36		19	

PBT-15	N/A	N/A	N/A
PBT-20	N/A	N/A	N/A

Результаты ДСК-анализа линейного и сшитых образцов PBT демонстрируют соблюдение тенденции, обнаруженной ранее на примере образца форPBT-20 с помощью метода БСК: увеличение скорости предшествующего охлаждения с 10 до 20 К/мин затрудняет образование низкотемпературного пика при любой плотности сшивок. При одновременном увеличении скоростей охлаждения (с 5 до 10 К/мин) и нагревания (с 10 до 20 К/мин) в два раза соотношение пиков плавления остается практически неизменным. Наблюдается следующая тенденция: с увеличением плотности сшивки при переходе от PBT-3 к PBT-10 доля площади низкотемпературного пика увеличивается, что свидетельствует о подавлении реорганизации. Исключением является переход от линейного PBT (PBT-0) к сшитому образцу (PBT-3). Это, по-видимому, вызвано тем фактом, что при таком переходе появление сшивок оказывает большее влияние на скорость кристаллизации и кристалличность в целом (Таблица 4.2.2), чем на скорость реорганизации кристаллов. Таким образом, можно сделать вывод, что проявление двойных пиков плавления при термическом анализе зависит как от температурной программы обработки полимера, так и от плотности сшивки. В случае, если нежелателен процесс реорганизации кристаллов, следует выбирать достаточно высокие скорости измерительного нагревания с целью подавления этого процесса.

4.2.3.2 Исследование кристаллизации методом оптической поляризационной микроскопии

Для сопоставления с данными, полученными с помощью метода БСК, была снята серия поляризованных микрофотографий образца сшитого PBT, охлажденного из расплава с различной скоростью от 1 до 1000 К/с при помощи метода БСК и чип-сенсора UFS 1 (Рисунок 4.2.18). В качестве объекта был выбран образец PBT-3.

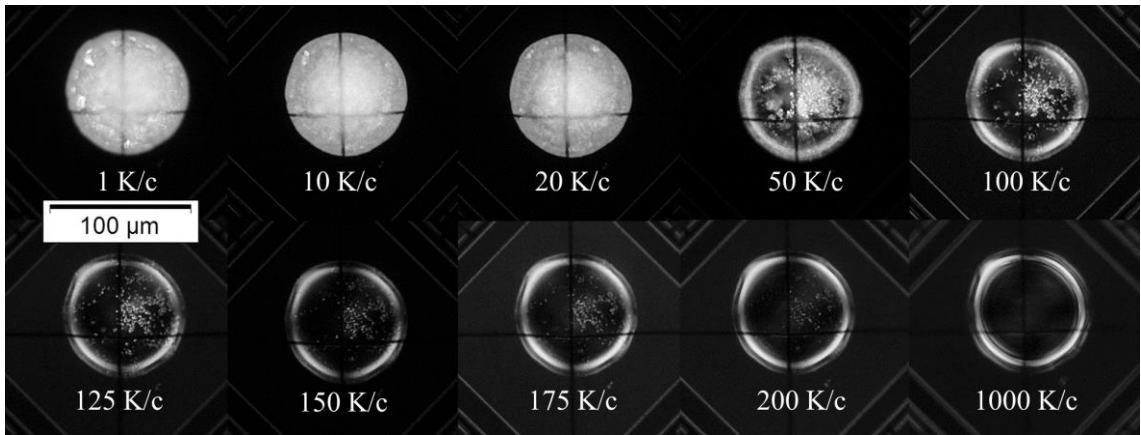


Рисунок 4.2.18 – Поляризованные микрофотографии измерительной ячейки чип-сенсора UFS 1 с образцом PBT-3, охлажденным из расплава с различной скоростью (указана на рисунке) с помощью БСК.

В качестве параметра, использованного для количественной оценки доли образовавшейся кристаллической фазы, была выбрана процентная доля площади, которая приходится на непрозрачную (светлую) область изображения. Ее зависимость от скорости охлаждения была сопоставлена с зависимостью относительной степени кристалличности, полученной методом БСК (Рисунок 4.2.19).

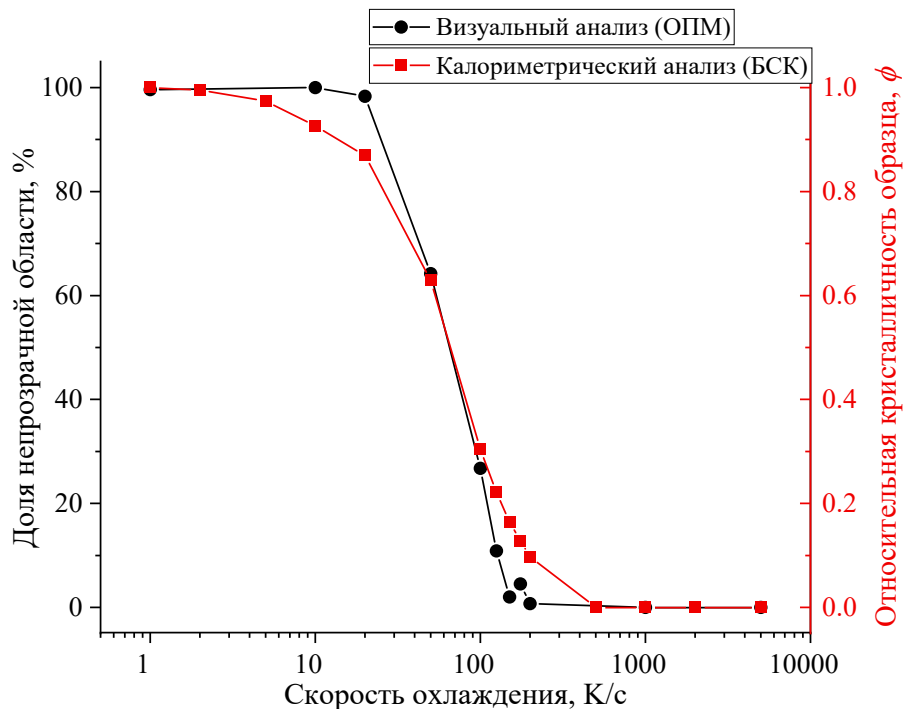


Рисунок 4.2.19 – Зависимости процентной доли площади непрозрачной области на поляризованных микрофотографиях (черные кружки) и относительной степени

кристалличности, измеренной методом БСК (красные квадраты), от скорости охлаждения. Данные соответствуют сшитому образцу РВТ–3.

Как видно из рисунка, обе представленные зависимости имеют сигмоидальный вид. При этом, несмотря на имеющиеся различия между сигмоидами, их точки перегиба, соответствующие 50%-ной кристалличности образца и характеристической скорости охлаждения, показывают хорошую сходимость. Необходимо учесть, что результаты определения площади непрозрачной области в ходе анализа полученных микрофотографий не очень точны из-за недостаточного разрешения изображения. Кроме того, использование площади непрозрачных областей вместо их объема, который невозможно определить по двумерным снимкам, корректно только в случаях, когда толщина образца очень мала. Однако эти соображения могут не играть существенной роли при экспоненциальном виде кривой кристаллизации. Сходимость результатов, полученных методами БСК и ОПМ, указывает на достоверность полученных результатов.

4.3 Кинетика кристаллизации и нуклеации сшитого РА-12

4.3.1 Характеристика полученных образцов

4.3.1.1 Анализ содержания гель-фракции

Результаты анализа содержания гель-фракции в образцах РА-12, облученных ускоренными электронами приведены на рисунке 4.3.1. Согласно полученным данным, гель-фракция в облученном РА-12 образуется уже при минимальной дозе в 50 кГр и приближается к 100%-ной отметке (98%) при поглощении облучения дозой в 300 кГр. Облучение наибольшей дозой (600 кГр) дает чуть меньший выход гель-фракции (93%). Это, вероятно, связано с интенсификацией процессов деструкции полимерных цепей при высокой дозе облучения. Аналогичный характер зависимости гель-фракции от поглощенной дозы ранее наблюдался при

облучении как РА-12 [290], так и других полимеров, например, полипропилена [291].

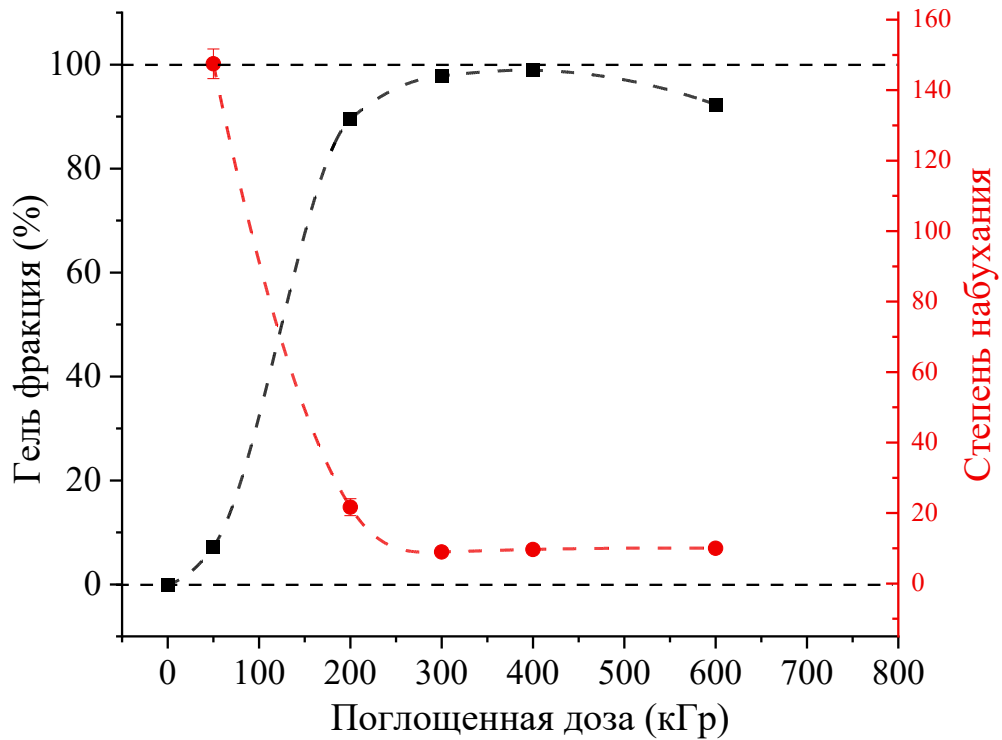


Рисунок 4.3.1 – Результаты анализа содержания гелевой фракции в сшитом РА-12 (черные квадраты), а также степени набухания (красные кружки) в зависимости от поглощенной дозы облучения ускоренными электронами.

Нами была предпринята попытка применить уравнение Чарлзби-Пиннера для описания полученных результатов. Модель Чарлзби-Пиннера основана на теории сеток и высокоэластичности [15], которая позволяет получить соотношение p_0/q_0 , характеризующее отношение вероятностей протекания актов деструкции и сшивки при облучении:

$$S + S^{(1/2)} = p_0 / q_0 + 1 / (q_0 UD) \quad (1.2.1).$$

На рисунке 4.3.2 представлена полученная зависимость значений $S + S^{(1/2)}$ от D^{-1} . Как видно из рисунка, соотношение p_0/q_0 , характеризующее отношение вероятностей протекания актов деструкции и сшивки при облучении и определяемое по точке пересечения графика с осью ординат, принимает отрицательное значение (черная пунктирная прямая), а линейный характер зависимости нарушен.

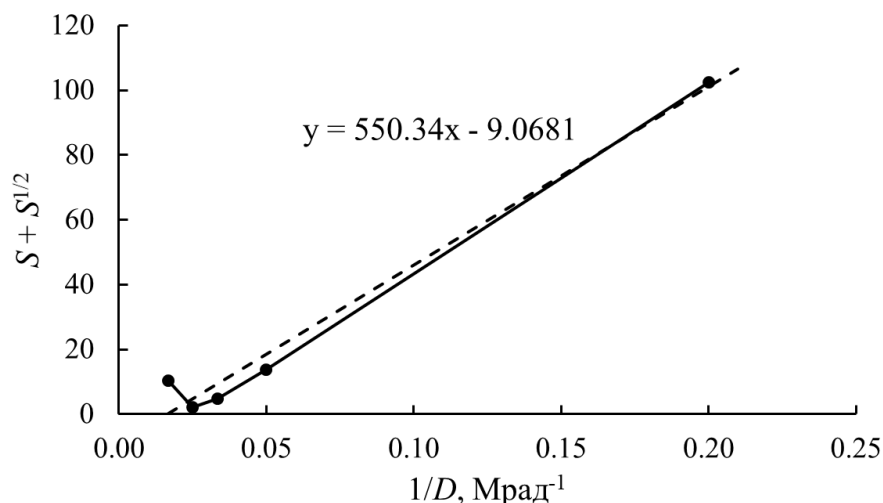


Рисунок 4.3.2 – Графики зависимости Чарлзби-Пиннера для облученного РА-12. Черная пунктирная линия – попытка линейной аппроксимации, приводящей к отрицательным значениям плотности сшивки.

Нелинейный характер зависимости Чарлзби-Пиннера ранее также был обнаружен и показан на примере облученного натурального каучука [292], а также полиэтилена, подвергнутого УФ-облучению [293]. Отклонение от линейности объясняется тем, что модель Чарлзби-Пиннера основана на допущении об однородности распределения сшивок и актов деструкции цепи (т.е. существовании наиболее вероятного молекулярно-массового распределения) [84], что, в свою очередь, не соблюдается по двум возможным причинам: а) вследствие особенностей молекулярно-массового распределения в исходном РА-12; б) из-за низкого выхода реакций деструкции и сшивки при взаимодействии РА-12 с электронами.

При обсуждении однородности распределения сшивок в облученном РА-12 следует также принимать во внимание, что облучение проводилось в твердой фазе при температуре, превышающей точку стеклования (40 – 80 °С). Предполагается, что наличие кристаллических участков наряду с аморфными областями может затруднять случайный характер распределения сшивок в объеме, по сравнению, например, со сшивкой полностью аморфных PCL и PBT, проводимой в расплаве.

Выбор указанного температурного диапазона РА-12 при облучении был сделан на основе соображения, согласно которому бóльшая подвижность полимерных цепей, достигаемая при расстекловывании ($T_g \approx 40$ °С), благоприятно

сказывается на рекомбинации макрорадикалов с образованием ковалентных сшивок [83, 294]. Достоверно не известно, приводит ли облучение РА-12 в расплаве к максимально возможной эффективности сшивки. Тем не менее, в рамках настоящей работы более значимой задачей было минимизировать процессы окислительной деструкции, которые особенно интенсивно протекают при плавлении полиамидов. Кроме того, вариант проведения радиационной сшивки в твердой фазе является традиционным и широко используется особенно, когда речь идет о модификации полимеров в промышленном и полупромышленном масштабах. Помимо минимизации процессов деструкции полимерной цепи причинами использования такого варианта облучения является его более низкая стоимость и простота.

4.3.1.2 Определение плотности сшивки методом равновесного набухания

На рисунке 4.3.2 помимо результатов анализа гель-фракции приведен график зависимости степени набухания от поглощенной дозы облучения. Подобно объемному коэффициенту набухания Q , эта величина характеризует относительное увеличение массы/объема полимера в результате его набухания. Объемный коэффициент набухания закономерно снижается с ростом плотности поперечных связей и поглощенной дозы облучения РА-12 (Таблица 4.3.1).

Таблица 4.3.1 – Объемный коэффициент набухания Q и плотность сшивки N образцов сшитого РА-12 с различной дозой поглощенного облучения ускоренными электронами.

Образец	Поглощенная доза облучения, кГр	Q	N , моль/м ³
РА-12_0	0	–	0
РА-12_1	50	$94,3 \pm 2,3$	$2,3 \pm 0,1$
РА-12_2	200	$14,7 \pm 0,2$	$57,2 \pm 1,6$
РА-12_3	300	$7,5 \pm 0,3$	$195,2 \pm 12,5$
РА-12_4	400	$7,1 \pm 0,2$	$215,9 \pm 10,7$
РА-12_5	600	$6,6 \pm 0,3$	$247,1 \pm 19,4$

4.3.1.3 Исследование теплофизических характеристик методом классической ДСК

Результаты первичного ДСК-анализа образцов линейного и сшитого РА-12 приведены в Таблице 4.3.2. Анализ проводился путем охлаждения расплавленного образца со скоростью 5 К/мин и последующего нагревания со скоростью 10 К/мин. ДСК-кривые нагревания и охлаждения приведены на рисунке 4.3.3. Расчет степени кристалличности образцов (x_c) был выполнен относительно значения энтальпии плавления 100%-кристаллического РА-12, приведенного в литературе ($\Delta H_m^\circ = 209,3$ Дж/г [295]). Значения энтальпии плавления ΔH_m и температуры плавления T_m , определенные по этим кривым, соответствуют тенденции, наблюдаемой для других сшитых полимеров, и убывают с ростом плотности поперечных связей.

Таблица 4.3.2 – Значения температуры и энтальпии плавления (T_m и ΔH_m) и кристаллизации (T_c и ΔH_c), а также вычисленной степени кристалличности (x_c) образцов линейного и сшитого РА-12. Ошибка определения значений температуры и энтальпии составила 0,1 К и 4 % соответственно.

Доза облучения	N , моль/м ³	ΔH_m , Дж/г	ΔH_c , Дж/г	T_m , 1 ^й пик, °С	T_m , 2 ^й пик, °С	T_c , °С	x_c , %
0 кГр	0	45,26	-53,86	179,7	171,8	150,2	22
50 кГр	$2,3 \pm 0,1$	38,18	-53,04	177,8	169,8	148,4	18
200 кГр	$57,2 \pm 1,6$	33,04	-49,79	174,6	N/A	143,1	16
300 кГр	$195,2 \pm 12,5$	32,26	-46,32	171,2	N/A	141,1	15
400 кГр	$215,9 \pm 10,7$	25,82	-41,29	158,5	N/A	128,6	12
600 кГр	$247,1 \pm 19,4$	25,21	-39,3	152,3	N/A	118,5	12

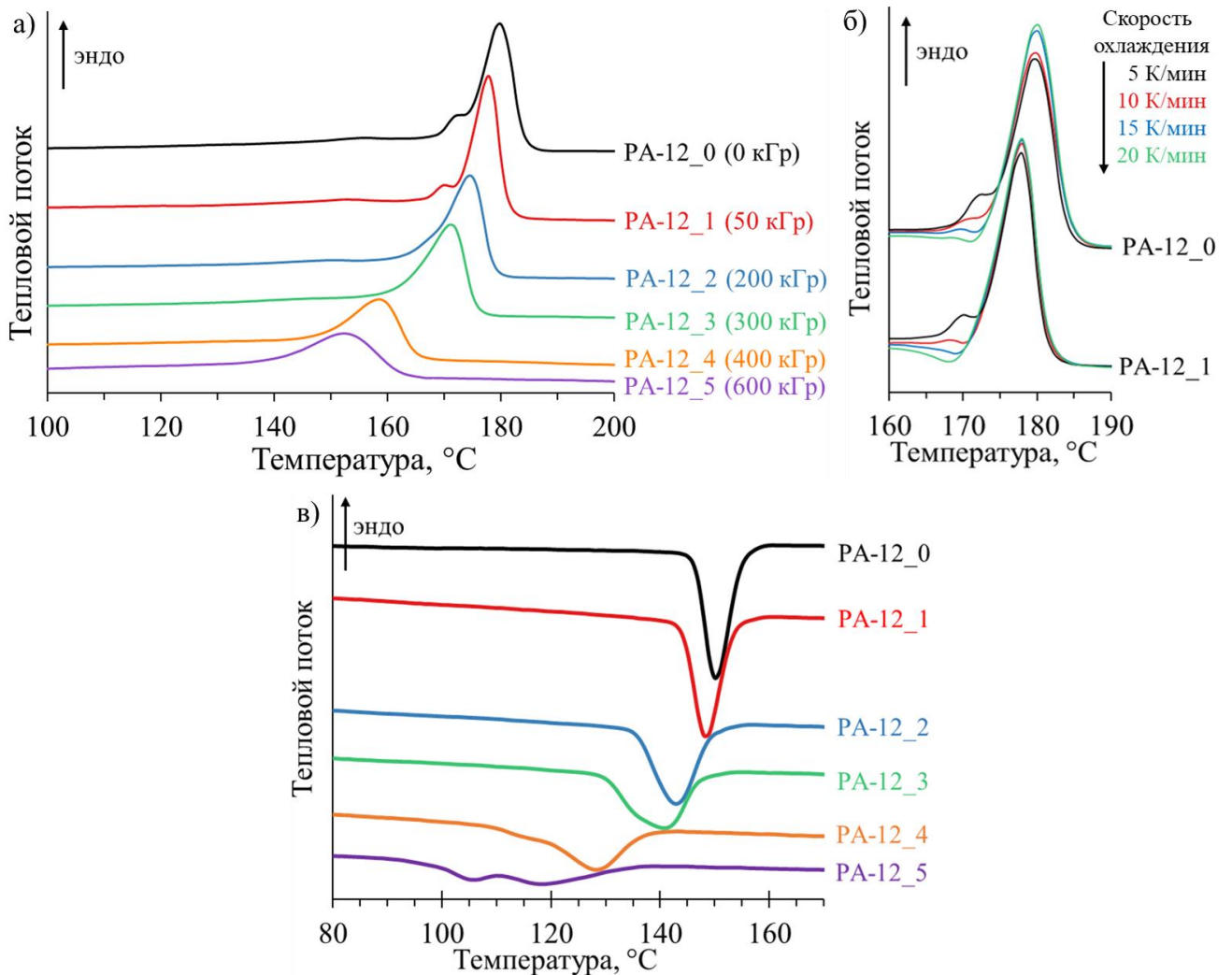


Рисунок 4.3.3 – а) ДСК-кривые нагрева линейного и сшитых образцов PA-12. Скорость нагрева – 10 К/мин, скорость предшествующего охлаждения – 5 К/мин; б) изменения вида кривых нагрева в температурной области плавления трех образцов PA-12 в зависимости от скорости предшествующего охлаждения; в) кривые охлаждения серии образцов со скоростью 5 К/мин. Для наглядности все кривые сдвинуты по вертикали.

Как и в случае РВТ, температурная область плавления на кривых характеризуется наличием двух эндотерм, при этом с ростом плотности сшивки наблюдается подавление низкотемпературного пика до его полного исчезновения (РА-12_2 на рисунке 4.3.3а). Подавление этого пика наблюдалось также с ростом скорости предшествующего охлаждения (Рисунок 4.3.3б). На кривых охлаждения (Рисунок 4.3.3в) наблюдается обратная закономерность: дополнительный (низкотемпературный) пик кристаллизации становится заметным для образца со

средней дозой облучения (РА-12_3) и далее его относительная площадь постепенно растет. Аналогично, с ростом скорости охлаждения происходит подавление этого пика кристаллизации (соответствующие ДСК-кривые охлаждения приведены в следующем разделе).

Помимо двух эндотерм в области плавления, для РА-12 свойственно проявление менее выраженных тепловых эффектов на кривых нагревания (в области 150 – 155 °С для линейного РА-12_0 на рисунке 4.3.3а). Это может служить свидетельством протекания переходов Брилла – фазовых переходов между кристаллическими формами (гексагональными γ , γ' и моноклинными α , α' для РА-12 [296]), имеющими конформационные различия в строении межмолекулярных водородных связей полиамидов. Открытие таких переходов было сделано Бриллом в 1942 г. для полиамида 66 [297]. Переходы Брилла позднее были обнаружены и для других полиамидов, включая РА-12, и было показано, что их протекание зависит от условий ДСК-эксперимента и термической истории образца [211, 298–302].

Ранее на примере различных полиамидов было продемонстрировано подавление переходов Брилла путем отжига при более высокой температуре [298, 299]. Однако это не привело к исчезновению двойных пиков плавления: на последующих кривых нагревания с ростом температуры отжига наблюдалось смещение низкотемпературного пика в сторону высокотемпературного, положение которого оставалось неизменным. Из этого был сделан вывод о протекании процесса реорганизации кристаллов в ходе нагревания. Действительно, такое поведение похоже на рассмотренную выше реорганизацию кристаллов РВТ. Кроме того, подавление реорганизации линейного РА-12, выражающееся в перераспределении площадей пиков плавления в пользу низкотемпературного, было ранее продемонстрировано с помощью высоких скоростей нагревания (10 000 – 30 000 К/с), доступных в методе БСК [205]. Таким образом, наблюдаемые на полученных ДСК-кривых нагревания помимо плавления (для РА-12_0 вблизи 180 °С) эффекты (для РА-12_0 вблизи 155 °С и 172 °С) можно объяснить

одновременным протеканием перехода Брилла и процесса реорганизации кристаллов.

4.3.1.4 Анализ размера кристаллитов методом рентгеновской порошковой дифракции

Порошковые дифрактограммы, полученные для всех образцов, приведены на Рисунке 4.3.4. Как видно из рисунка, все образцы характеризуются наличием кристаллической фазы и аморфной компоненты. С целью идентификации кристаллической фазы был выполнен поиск в базе данных порошковой дифрактометрии ICDD PDF-2. Наиболее подходящими из доступных данных оказались сведения о кристаллической форме полиамида-12 PDF#00-050-2236, положения интерференционных пиков для которого приведены на рисунке 4.3.4 в виде вертикальных штрихов красного цвета.

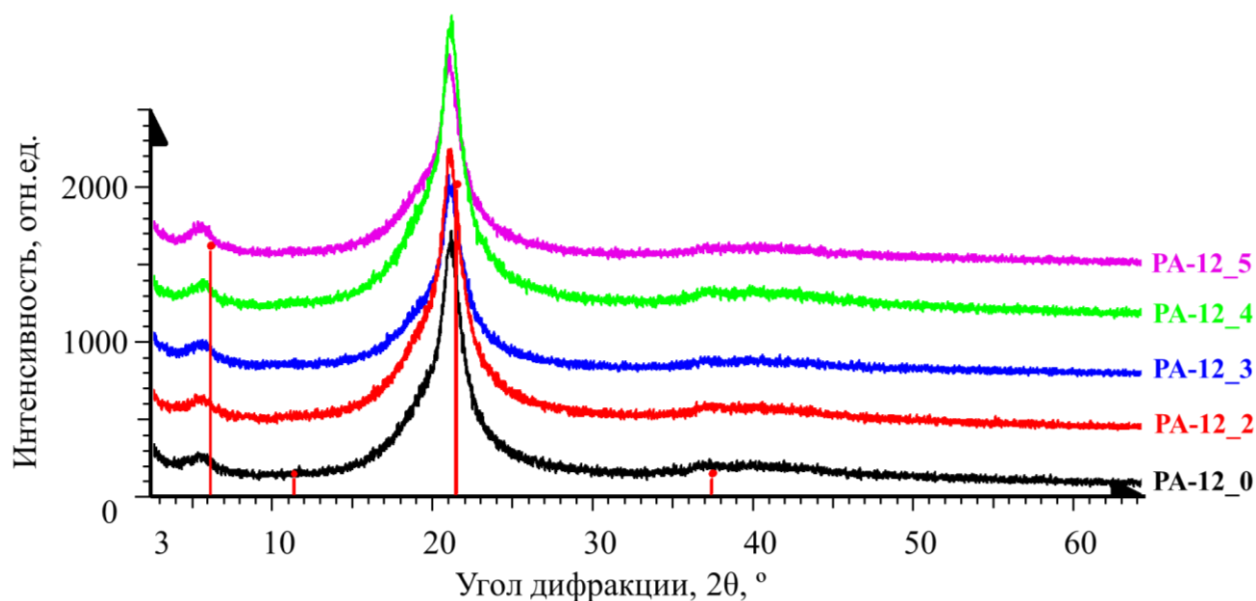


Рисунок 4.3.4 – Дифрактограммы линейного и сшитых образцов ПА-12. Для наглядности кривые сдвинуты вдоль оси интенсивности. Сплошными вертикальными линиями красного цвета показаны положения интерференционных пиков, соответствующих кристаллической форме полиамида-12 (PDF#00-050-2236).

Можно видеть, что относительные интенсивности второго ($2\theta \approx 9,9^\circ$) и четвертого ($2\theta \approx 40,1^\circ$) пиков чрезвычайно малы, что в совокупности с их сильным

уширением не позволяет достоверно определить структурные характеристики кристаллитов. В связи с этим, для определения средних эффективных размеров кристаллитов были использованы первый ($2\theta \approx 5,3^\circ$) и третий пики ($2\theta \approx 21,1^\circ$).

Для всех исследуемых образцов, используя положения и форму линий известной кристаллической формы, были рассчитаны средние размеры кристаллитов PA-12. При этом моделирование аморфной компоненты выполнялось отдельным пиком, положение максимума которого было нам известно ($2\theta \approx 20,1^\circ$) из температурных дифракционных экспериментов с образцом линейного PA-12. Результаты вычислений представлены в таблице 4.3.3.

Таблица 4.3.3 – Размеры кристаллитов линейного и сшитых образцов PA-12, рассчитанные из параметров дифракционных пиков.

Образец	угол 2θ , °	d , Å	CrySizeL, нм	LVol-FWHM, нм
PA-12_0	5,21	16,96±0,17	2,01±0,69	1,80±0,78
	21,15	4,20±0,12	7,04±0,18	6,26±0,25
PA-12_2	5,30	16,66±0,14	2,22±0,41	2,01±0,23
	21,12	4,21±0,11	7,09±0,18	6,31±0,25
PA-12_3	5,29	16,70±0,15	2,18±0,41	1,90±0,22
	21,15	4,20±0,13	6,95±0,20	6,19±0,27
PA-12_4	5,32	16,62±0,13	2,30±0,43	2,05±0,56
	21,15	4,20±0,11	7,52±0,19	6,70±0,27
PA-12_5	5,35	16,53±0,95	2,58±0,40	2,31±0,23
	21,07	4,22±0,13	7,19±0,21	6,40±0,29

В работе [303] приведены результаты структурного анализа полиамида γ -PA-12, являющегося наиболее стабильной полиморфной модификацией, образующейся в ходе медленного охлаждения из расплава. Согласно полученным в ней данным, полимер образует кристаллиты моноклинной сингонии со следующими параметрами ячейки: $a = 9,38$ Å, $b = 32,2$ Å (направление главной цепи), $c = 4,87$ Å и $\beta = 121,5^\circ$. Элементарная ячейка кристаллов содержит четыре повторяющихся мономерных звена. В соответствии с этими данными, а также с

предложенным в [302] индексированием интерференционных пиков на дифрактограмме γ -РА-12, первый наблюдаемый на полученных нами экспериментальных дифрактограммах пик с максимумом в области углов $2\theta \approx 5,3^\circ$, соответствующий межплоскостным расстояниям $d = 16-17 \text{ \AA}$, характеризует упорядоченное расположение мономерных единиц вдоль основной цепи полимера в кристаллитах, а третий пик ($2\theta \approx 21,1^\circ$, $d = 4,2 \text{ \AA}$) соответствует расстояниям между соседними параллельными полимерными цепочками.

Размеры кристаллитов, определенные по параметрам этих пиков двумя способами, имеют близкие между собой значения для каждого из образцов и не показывают заметной корреляции с плотностью сшивки или поглощенной дозой облучения (Таблица 4.3.3). Таким образом, для линейного и сшитых образцов РА-12 размер кристаллитов, представляющих из себя параллельно упакованные полимерные цепи (ламели), близок к значению 6-7 нм вдоль ламелей, а по толщине не превышает длины нескольких мономерных единиц (2,1 нм).

4.3.2 Изучение кинетики неизотермической кристаллизации сшитого РА-12 методом классической ДСК

С помощью метода классической ДСК были получены кривые охлаждения линейного и сшитых образцов РА-12 с различными скоростями охлаждения: 5, 10, 15 и 20 К/мин (Рисунок 4.3.5). С ростом скорости охлаждения экзотермический пик кристаллизации смещается в область более низких температур. В то же время независимо от скорости охлаждения происходит аналогичное монотонное смещение пика кристаллизации с ростом плотности сшивки (Рисунок 4.3.6). Как уже было отмечено выше, начиная с образца РА-12_3, становится заметным проявление второго низкотемпературного экзотермического пика (Рисунок 4.3.5г), площадь которого увеличивается при переходе к наиболее сшитым образцам РА-12_4 и РА-12_5, но снижается с ростом скорости охлаждения (Рисунок 4.3.5д, е).

Интегральные формы кривых охлаждения (степень кристалличности X_c как функция от t и T), полученные с помощью уравнений 4.1.4 и 4.1.5, использовались для нахождения значений константы скорости кристаллизации Z_i и параметра

Аврами n (уравнение 4.1.2) в пределах значений $X_c \in [0,25;0,75]$. Значения Z_t , в свою очередь, использовались для вычисления параметров Z_c и $t_{1/2}$ согласно уравнениям 4.1.3 и 4.1.6. Значения всех параметров представлены в таблице 4.3.4.

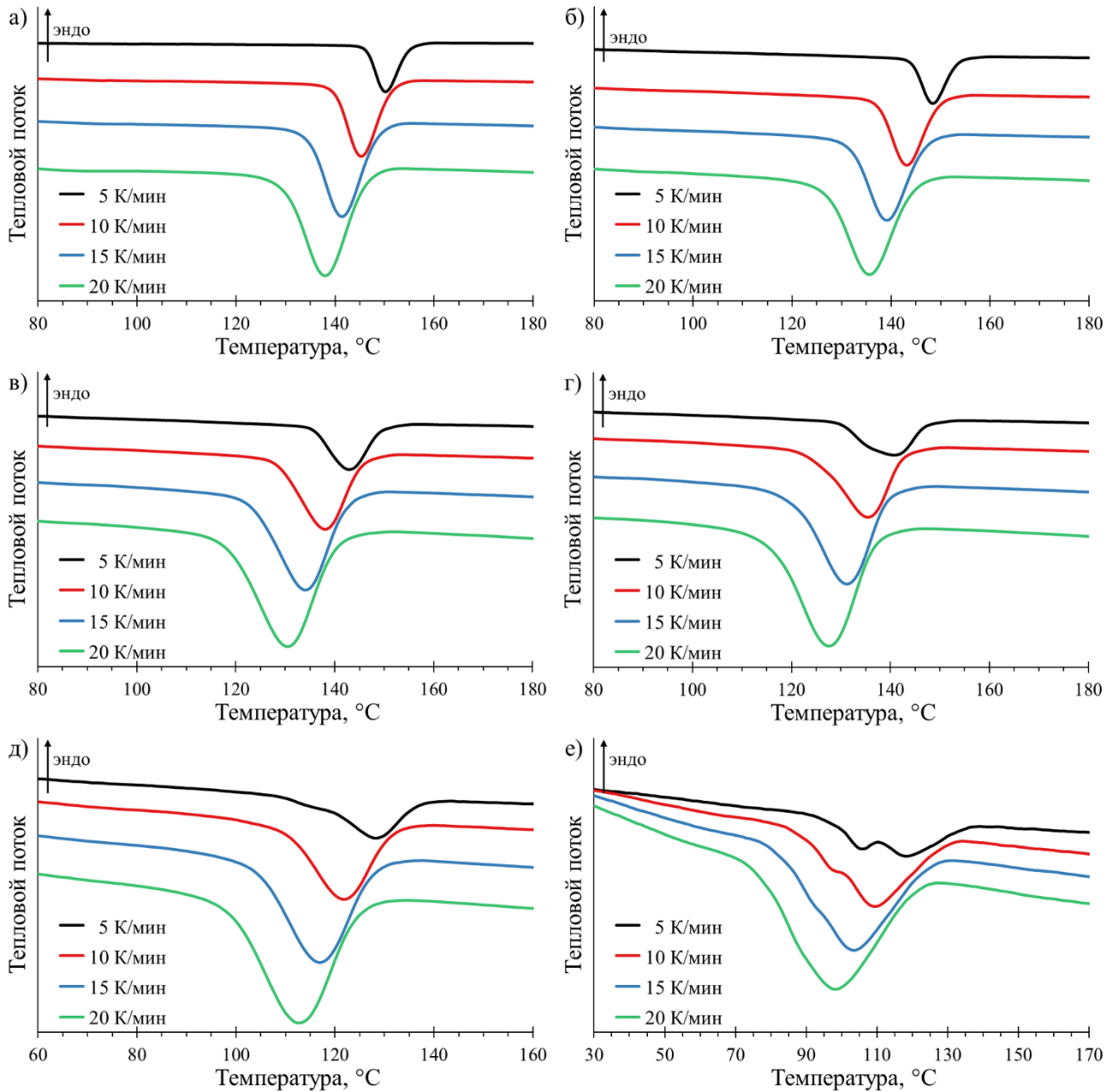


Рисунок 4.3.5 – ДСК-кривые охлаждения образцов: а) РА-12_0, б) РА-12_1, в) РА-12_2, г) РА-12_3, д) РА-12_4, е) РА-12_5. Для наглядности кривые смещены по вертикали.

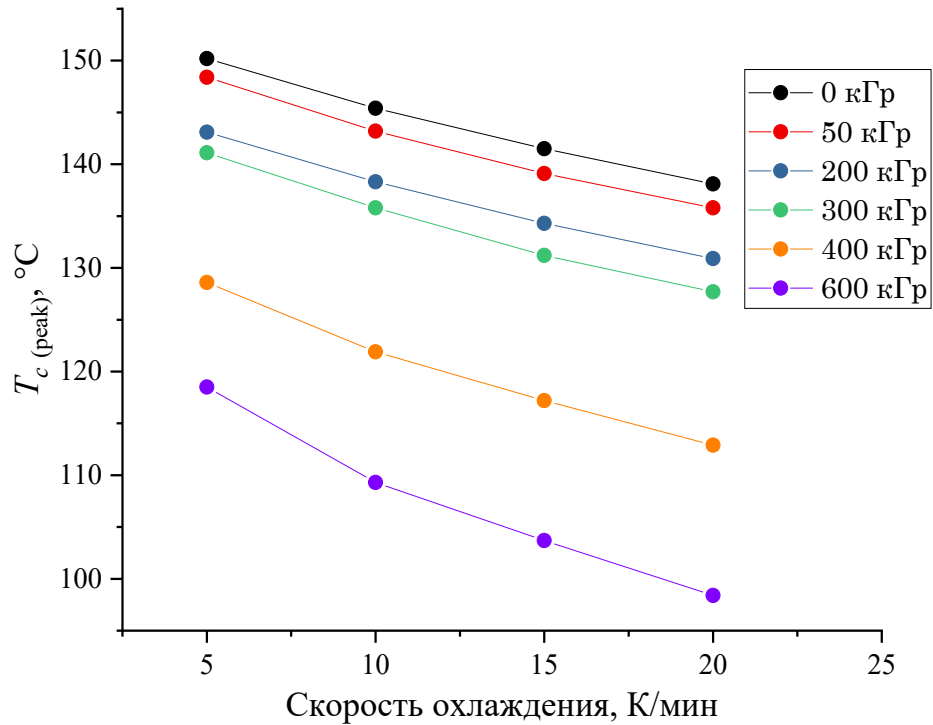


Рисунок 4.3.6 – Зависимость температуры максимума пика кристаллизации от скорости охлаждения для линейного и сшитых образцов РА-12.

Таблица 4.3.4 – Значения температуры максимума пика кристаллизации T_{peak} , температуры начала кристаллизации T_{onset} и кинетических параметров Z_c , n и $t_{1/2}$ для серии образцов линейного и сшитых РА-12.

Образец	Скорость охлаждения, К/мин	T_{peak} , °C	T_{onset} , °C	n	Z_t	Z_c	$t_{1/2}$, МИН
РА-12_0	5	150,2	146,4	2,2	0,96	0,99	0,86
	10	145,4	140,0	2,2	2,41	1,09	0,57
	15	141,5	134,6	2,3	3,92	1,10	0,47
	20	138,1	129,8	2,2	5,25	1,09	0,41
РА-12_1	5	148,4	144,2	2,3	0,76	0,95	0,96
	10	143,2	137,5	2,2	2,09	1,08	0,61
	15	139,1	131,9	2,3	3,36	1,08	0,50
	20	135,8	127,0	2,3	4,64	1,08	0,43
РА-12_2	5	143,1	135,7	2,2	0,39	0,83	1,31
	10	138,3	128,4	2,1	1,17	1,02	0,78
	15	134,3	123,1	2,1	2,08	1,05	0,60
	20	130,7	118,5	2,1	2,95	1,06	0,50
РА-12_3	5	141,1	130,0	1,9	0,31	0,79	1,53

	10	135,8	124,5	2,0	1,10	1,01	0,79
	15	131,2	120,5	2,1	2,13	1,05	0,58
	20	127,7	116,1	2,1	3,12	1,06	0,49
РА-12_4	5	128,6	116,6	2,2	0,14	0,68	2,04
	10	121,9	110,0	1,9	0,66	0,96	1,02
	15	117,2	104,2	2,2	1,32	1,02	0,75
	20	112,9	98,8	2,1	2,01	1,04	0,61
РА-12_5	5	118,5	95,4	1,9	0,05	0,56	3,78
	10	109,3	88,3	2,4	0,14	0,82	1,98
	15	103,7	81,7	2,4	0,30	0,92	1,42
	20	98,4	76,8	2,4	0,53	0,97	1,12

Параметр Аврами n для всех образцов имеет среднее значение 2,2, что указывает на неизменность механизма кристаллизации с ростом плотности сшивки. Наибольшее различие в значениях этого параметра для образца РА-12_5 ($n = 1,9 - 2,4$), по-видимому, связано со влиянием второго пика кристаллизации при скорости 5 К/мин. Кинетические параметры Z_c и $t_{1/2}$ указывают на монотонное замедление процесса кристаллизации с ростом плотности сшивки: константа скорости Z_c снижается, а значения полупериода кристаллизации $t_{1/2}$ показывают рост (Рисунок 4.3.7). Такая закономерность находится в соответствии с результатами, полученными для PCL и PBT (разделы 4.1.2 и 4.2.2 соответственно).

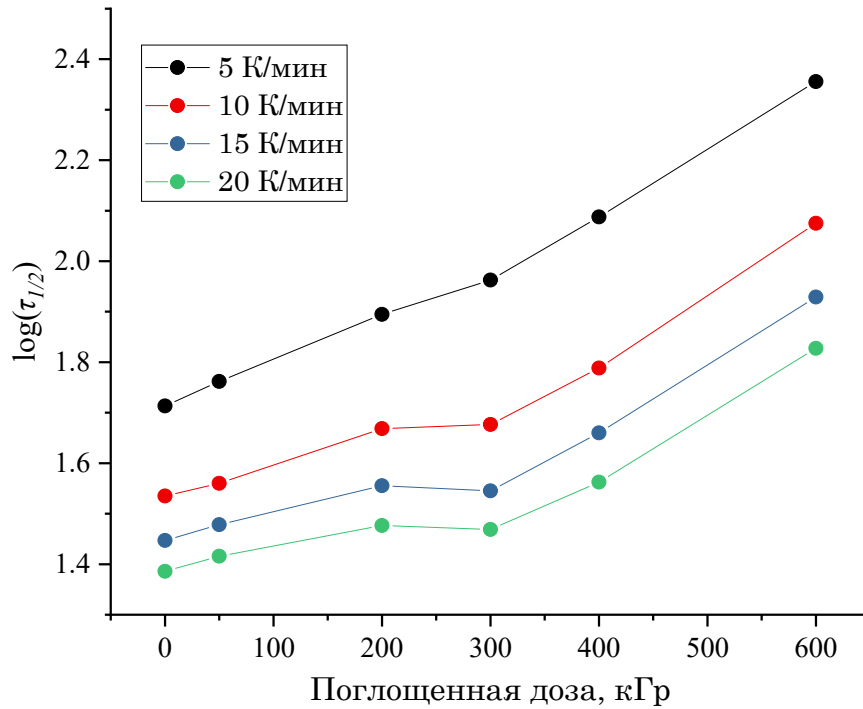


Рисунок 4.3.7 – Зависимость логарифма полупериода кристаллизации, определенного по неизотермическим ДСК-термограммам кристаллизации с помощью уравнений 4.1.2 и 4.1.6, от поглощенной дозы облучения РА-12.

4.3.3 Изучение кинетики неизотермической кристаллизации сшитого РА-12 методом БСК

Кинетика кристаллизации серии образцов РА-12 в неизотермическом режиме была исследована в соответствии с методологией, описанной в разделе 3.2.7.1. Температурная программа сканирования, представленная на рисунке 3.6, включала в себя циклы, в каждом из которых скорость охлаждения образца варьировалась от 1 до 15000 К/с, в то время как скорость нагревания оставалась постоянной и равной 5000 К/с. Кроме того, был подобран широкий температурный диапазон программы $-90 - +250$ °С, охватывающий все наблюдаемые тепловые эффекты и позволяющий прибору достигать высоких скоростей охлаждения.

Кривые нагревания образцов, полученные в результате проведения серии экспериментов, представлены на рисунке 4.3.8. Эти кривые характеризуются наличием стеклообразного перехода, пика холодной кристаллизации, а также пиков плавления.

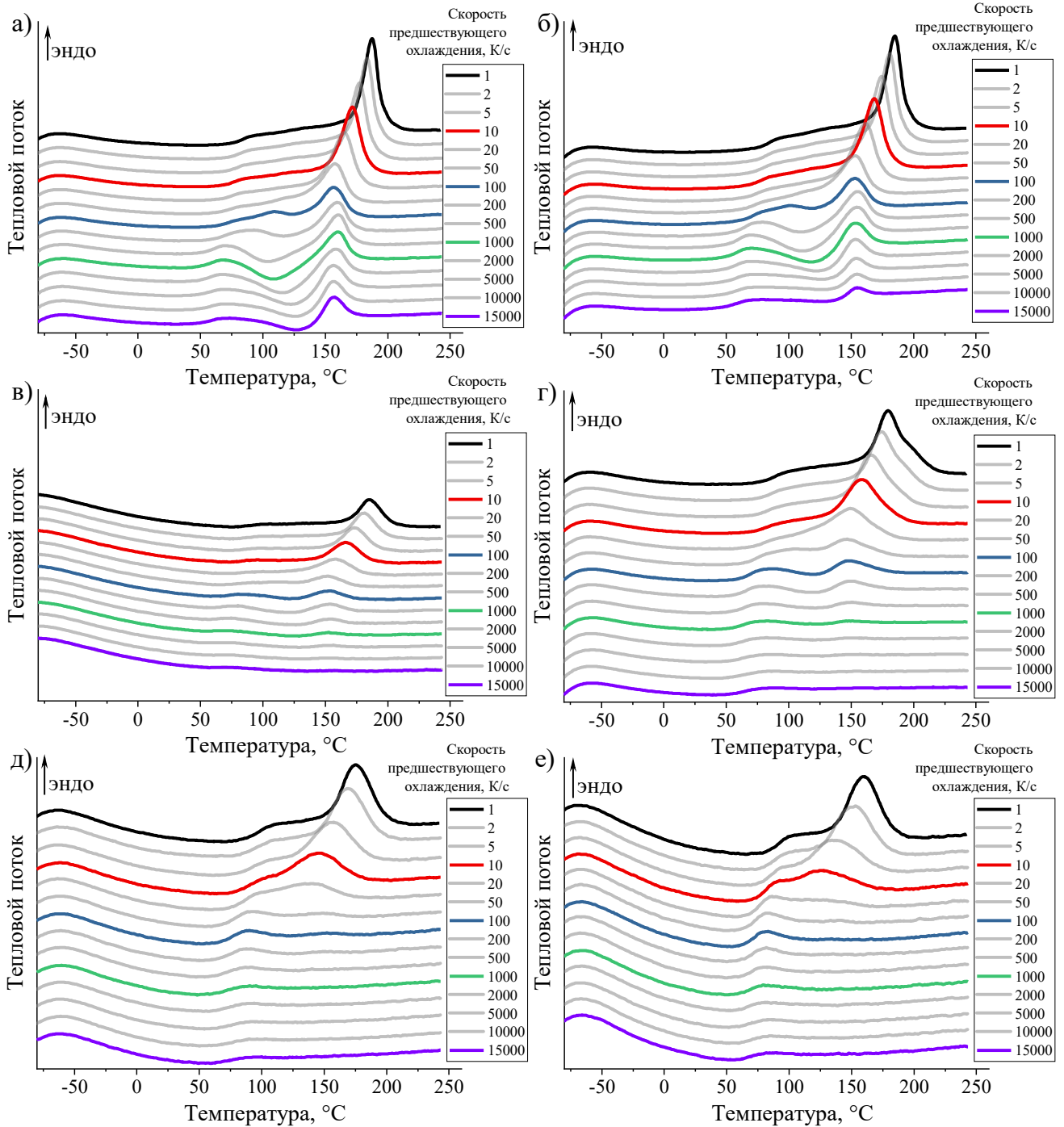


Рисунок 4.3.8 – Кривые нагревания (БСК) серии образцов: а) РА-12_0, б) РА-12_1, в) РА-12_2, г) РА-12_3, д) РА-12_4, е) РА-12_5. Скорость нагревания – 5000 К/с, скорость предшествующего охлаждения варьировалась в диапазоне от 1 К/с до 15000 К/с.

Каждая из представленных кривых была проинтегрирована с целью вычисления общей скрытой теплоты плавления и энтальпии холодной кристаллизации. Для сравнения скоростей кристаллизации и нуклеации образцов

серии каждое значение этих тепловых эффектов было нормировано на максимальное для образца. Полученные зависимости относительной степени кристалличности образца ϕ и нормированной энтальпии холодной кристаллизации ($\Delta H_{cc}/\Delta H_{cc}^{\max}$) от предшествующей скорости охлаждения показаны на рисунке 4.3.9. Для образцов РА-12 соблюдается тренд, обнаруженный нами ранее для сшитых PCL и PBT: с ростом плотности сшивки происходит смещение сигмоидальных зависимостей относительной степени кристалличности и V-образных зависимостей холодной кристаллизации в область более низких скоростей. Это указывает на замедление процессов кристаллизации и нуклеации под влиянием сшивок.

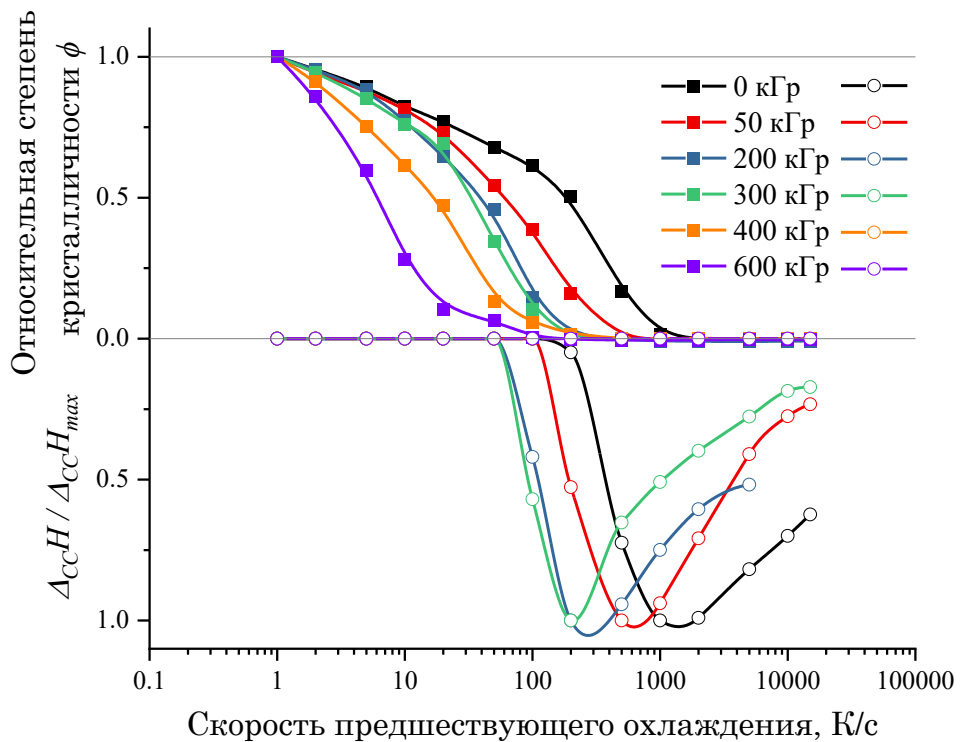


Рисунок 4.3.9 – Зависимости относительной степени кристалличности образца ϕ и нормированной энтальпии холодной кристаллизации $\Delta H_{cc}/\Delta H_{cc}^{\max}$ от скорости предшествующего охлаждения линейного и сшитых образцов РА-12. Поглощенная доза облучения для каждого образца отображена на рисунке.

Количественный анализ зависимостей относительной степени кристалличности от скорости охлаждения был проведен с использованием модели Шаве (уравнения 4.1.8 – 4.1.12) для нахождения значений характеристической (β_0)

и критической (β_{crit}) скоростей охлаждения всех образцов серии (Таблица 4.3.5). Было обнаружено, что эти значения коррелируют с дозой облучения, поглощенной образцами (Рисунок 4.3.10). Критическая скорость охлаждения для линейного образца (РА-12_0) составила около 1600 К/с, что сопоставимо со значением, найденным в литературе (около 2000 К/с [304]). Разница этих значений может быть обусловлена различиями в молекулярно-массовом распределении полимеров, а также различиями в выборе критерия достижения критической скорости охлаждения β_{crit} .

Таблица 4.3.5 – Характеристические (β_0) и критические (β_{crit}) скорости охлаждения образцов линейного и сшитого РВТ.

Образец	N , моль/см ³	β_0 , К/с	β_{crit} , К/с
РА-12_0	0	430	1658
РА-12_1	$2,3 \pm 0,1$	122	1351
РА-12_2	$57,2 \pm 1,6$	87	1338
РА-12_3	$195,2 \pm 12,5$	47	573
РА-12_4	$215,9 \pm 10,7$	23	471
РА-12_5	$247,1 \pm 19,4$	7	90

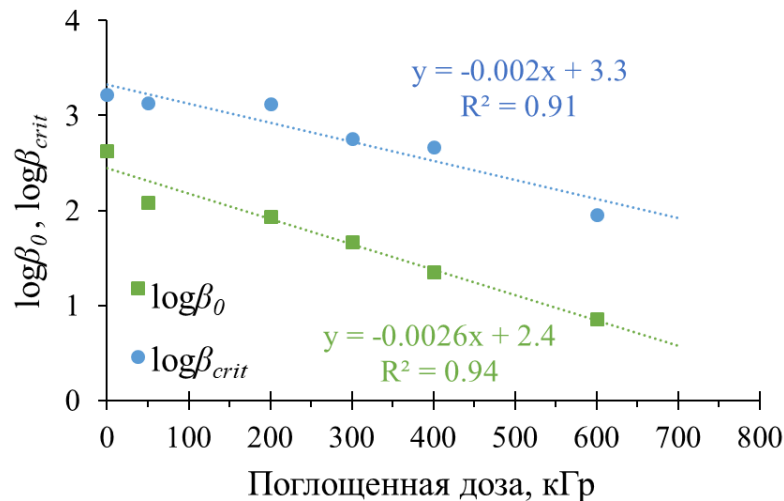


Рисунок 4.3.10 – Корреляции характеристической β_0 и критической β_{crit} скоростей охлаждения с поглощенной дозой облучения РА-12 ускоренными электронами.

Для определения температуры стеклования образцов РА-12 была проведена серия экспериментов, в которых скорость охлаждения из расплава была равной 15000 К/с, а скорость измерительного нагревания 12000 К/с. Такая высокая

скорость нагревания была выбрана для подавления холодной кристаллизации во всех образцах, поскольку было обнаружено, что наличие этого теплового эффекта затрудняет определение точки стеклования. Результаты представлены в таблице 4.3.6. Значения температуры стеклования увеличиваются с ростом плотности сшивки. Стоит иметь в виду, что температура стеклования увеличивается с ростом скорости измерительного нагревания (вследствие кинетической природы фазового перехода) и должна быть определена при наиболее медленных скоростях, доступных в методе ДСК (10 К/мин). Так, для линейного РА-12 температура стеклования, определенная методом классической ДСК при скоростях предшествующего охлаждения 20 К/мин и нагревания 10 К/мин, соответствует значению $41,4 \pm 0,5$ °С. Поэтому полученные методом БСК значения не претендуют на абсолютную точность, но верно отражают тенденцию изменения T_g с ростом плотности сшивки. Кроме того, все последующие изотермические эксперименты были проведены с использованием высоких скоростей нагревания, поэтому для нас было важно проанализировать поведение стеклообразного перехода при сопоставимых скоростях сканирования. В качестве последнего и весомого аргумента в пользу измерения T_g при высоких скоростях сканирования может выступать возможное влияние кристаллической фазы на аморфную в полукристаллических полимерах [241]. Это особенно важно принимать во внимание при анализе быстро кристаллизующихся полимеров, поскольку скорости сканирования, типичные для метода классической ДСК, не способны существенно снижать их кристалличность. Учитывая различия в скорости кристаллизации и степени кристалличности вследствие разной плотности сшивок в изучаемой серии образцов, результаты анализа T_g , полученные при низкой скорости сканирования, считаются неадекватными и не приводятся в этой работе.

Таблица 4.3.6 – Температура стеклообразного перехода (T_g) образцов РА-12 с различной плотностью сшивки при скорости нагревания 10 000 К/с. Скорость предшествующего охлаждения – 15 000 К/с. Значение T_g определено графически по точке перегиба на полученных термограммах.

Образец	N , моль/см ³	T_g , °C
РА-12_0	0	56,8
РА-12_1	$2,3 \pm 0,1$	57,7
РА-12_2	$57,2 \pm 1,6$	65,5
РА-12_3	$195,2 \pm 12,5$	65,9
РА-12_4	$215,9 \pm 10,7$	78,5
РА-12_5	$247,1 \pm 19,4$	73,0

4.3.4 Изучение кинетики изотермической кристаллизации сшитого РА-12 методом БСК

Кристаллизация линейного и сшитых образцов РА-12 в изотермических условиях была изучена методом БСК с использованием температурных программ, описанных в подразделе 3.2.7.2. Температурный диапазон программы аналогичен эксперименту, описанному в прошлом подразделе, и находился в пределах $-90 - +250$ °C, за исключением случаев, когда смещение пика плавления в более высокотемпературную область вынуждало повышать верхний предел на $10 - 20$ К. Скорость охлаждения в температурной программе была выбрана равной 15000 К/с, что достаточно для подавления процесса кристаллизации и нуклеации линейного РА-12 и позволяет достичь аморфного состояния образца на момент начала отжига.

Оптимальная скорость измерительного нагревания была подобрана для каждого образца РА-12 отдельно, поскольку скорость кристаллизации зависит от плотности сшивки, как было показано в прошлом подразделе. На рисунке 4.3.11 изображен порядок подбора скорости нагревания на примере линейного РА-12. Закаленный образец полимера, охлажденный из расплава со скоростью примерно на порядок выше критической (15000 К/с), при нагревании демонстрирует равные по величине тепловые эффекты холодной кристаллизации (синяя заштрихованная область) и последующего плавления (красная заштрихованная область) (Рисунок 4.3.11а). При этом значения энтальпии холодной кристаллизации (и соответствующей энтальпии плавления) с ростом скорости нагревания падают, пока не достигнут околонулевых значений (Рисунок 4.3.11б). Как показано на

рисунке пунктирными линиями, при определенной скорости нагревания (12000 – 15000 К/с) энтальпия холодной кристаллизации начинает уменьшаться медленнее и слабо зависит от скорости нагревания. Поскольку чрезмерно высокие скорости нагревания приводят к размытию пиков на кривых нагревания, оптимальная скорость нагревания для линейного полиамида была выбрана равной 12000 К/с. Аналогичным образом были подобраны оптимальные скорости нагревания для других образцов серии: РА-12_1 – 12000 К/с, РА-12_2 – 7000 К/с, РА-12_3 и РА-12_4 – 5000 К/с, РА-12_5 – 3000 К/с.

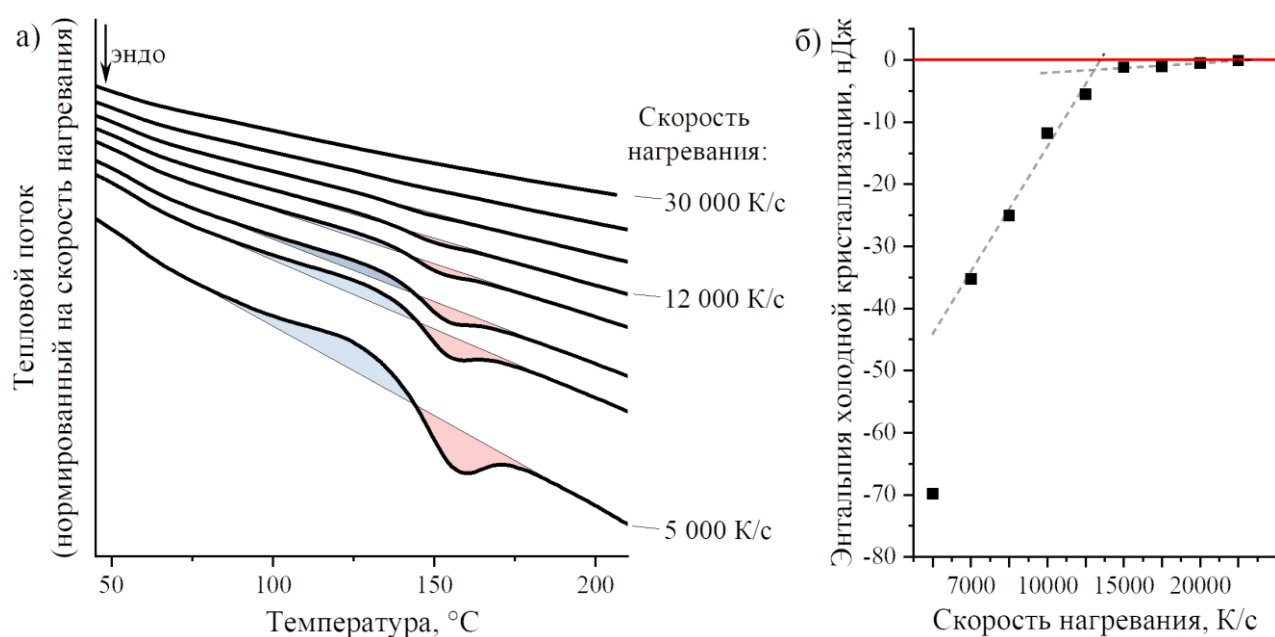


Рисунок 4.3.11 – а) Кривые нагревания (БСК) образца линейного РА-12 с различной скоростью от 5000 до 30000 К/с. Для наглядности кривые были нормированы на скорость нагревания и смещены по вертикали. Скорость предшествующего охлаждения для всех кривых составляет 15000 К/с. Синим цветом заштрихована площадь под кривой, соответствующая энтальпии холодной кристаллизации, красным цветом – энтальпии плавления. б) Зависимость энтальпии холодной кристаллизации, определенной из рисунка а, от скорости измерительного нагревания.

В результате проведения нескольких серий экспериментов для каждого образца были получены наборы кривых нагревания, отличающихся между собой температурой отжига в пределах от 30 до 170 °С. Для каждой температуры длительность отжига варьировалась от 0,01 до 20000 с. Однако во многих случаях

наблюдение за кристаллизацией прекращалось после проведения отжига длительностью 500 – 2000 с, которого было достаточно для полного завершения первичной кристаллизации полимера. На рисунке 4.3.12а приведены кривые нагревания образца линейного РА-12, полученные после проведения отжига при температуре 40 °С с различной длительностью от 0,01 до 1000 с. В этих условиях на кривых нагревания можно видеть проявление стеклообразного перехода, двух пиков плавления, а также холодной кристаллизации, заключенной между двумя этими пиками. При этом с ростом длительности выдерживания наблюдается монотонное увеличение площади низкотемпературного пика плавления и смещение положения его температурного максимума (T_{m1}) в сторону более высоких температур (черные квадраты на рисунке 4.3.12б). Площадь высокотемпературного пика плавления, в свою очередь, достигает своего предела при коротком выдерживании (0,5 с) и перестает далее изменяться. Положение этого пика на температурной шкале находится вблизи 150 °С и не меняется с ростом длительности отжига (красные кружки на рисунке 4.3.12б).

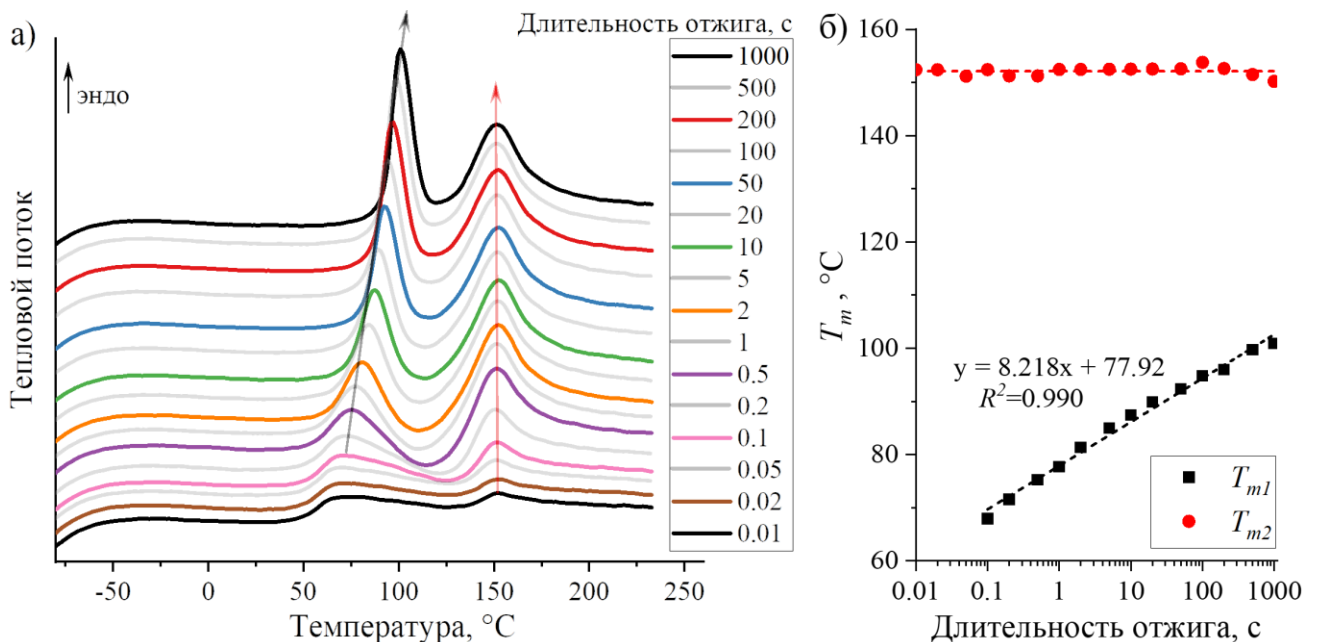


Рисунок 4.3.12 – а) Кривые нагревания (БСК) образца РА-12_0 со скоростью 12000 К/с после выполнения отжига при 40 °С различной длительности. Для наглядности все кривые смещены по вертикали. Красной и черной стрелками показано изменение положений максимумов пиков плавления с ростом длительности отжига. б) Зависимость температуры максимумов пиков плавления от

длительности отжига при 40 °С. Пунктирными линиями показаны результаты линейной аппроксимации значений в данных координатах.

При длительном отжиге и достаточно высоких температурах обычно наблюдается один пик плавления, как показано на рисунке 4.3.13 для температуры отжига 140 °С. При этом положение этого пика находится выше 150 °С и смещается в область более высоких температур с ростом длительности выдерживания.

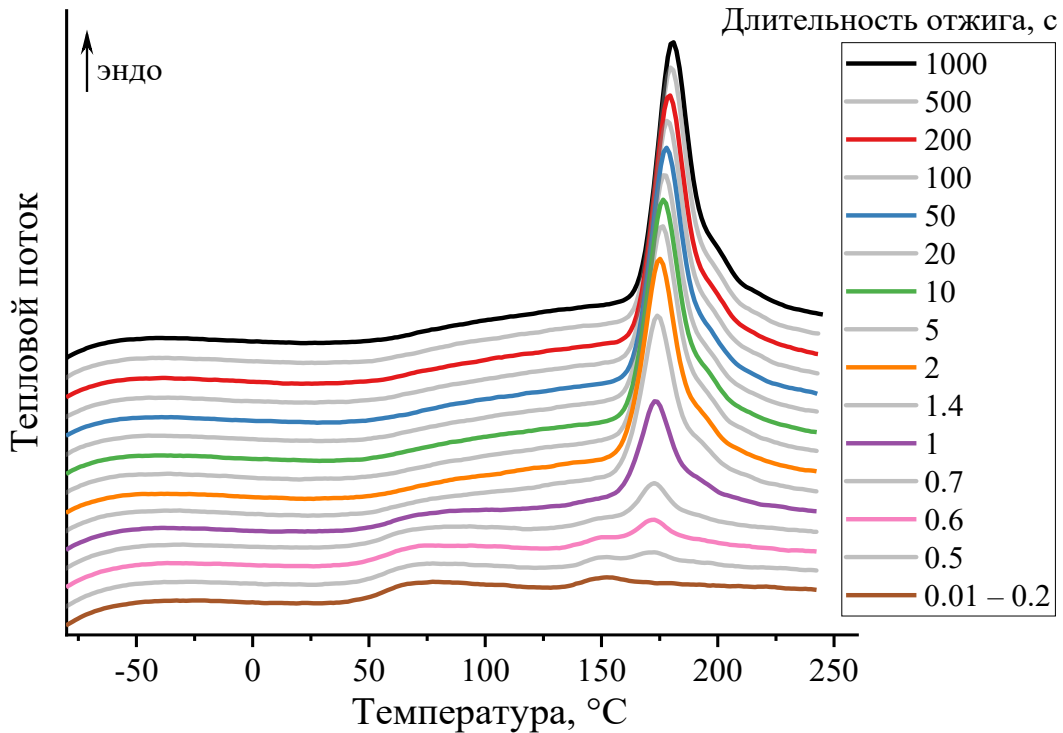


Рисунок 4.3.13 – Кривые нагревания (БСК) образца ПА-12_0 со скоростью 12000 К/с после выполнения отжига при 140 °С различной длительности. Для наглядности все кривые смещены по вертикали.

Изменение вида кривых нагревания, вызванное варьированием температуры отжига при его постоянной длительности, показано на рисунке 4.3.14а. На кривых нагревания наблюдается два пика плавления, один из которых находится вблизи 150 °С и не меняет положения с увеличением температуры отжига, что изображено на рисунке 4.3.14б (красные точки). Независимость температуры этого пика от условий отжига (температуры и длительности) дает основания полагать, что он соответствует плавлению реорганизованных в ходе измерительного нагревания кристаллов. Зависимость значений температуры максимума низкотемпературного

пика плавления (T_{m1}) от температуры отжига состоит из двух линейных сегментов (черные квадраты). При этом угловой коэффициент зависимости при более низких температурах близок к единице, а при достижении температуры около 100 °С меняется на несколько более низкий.

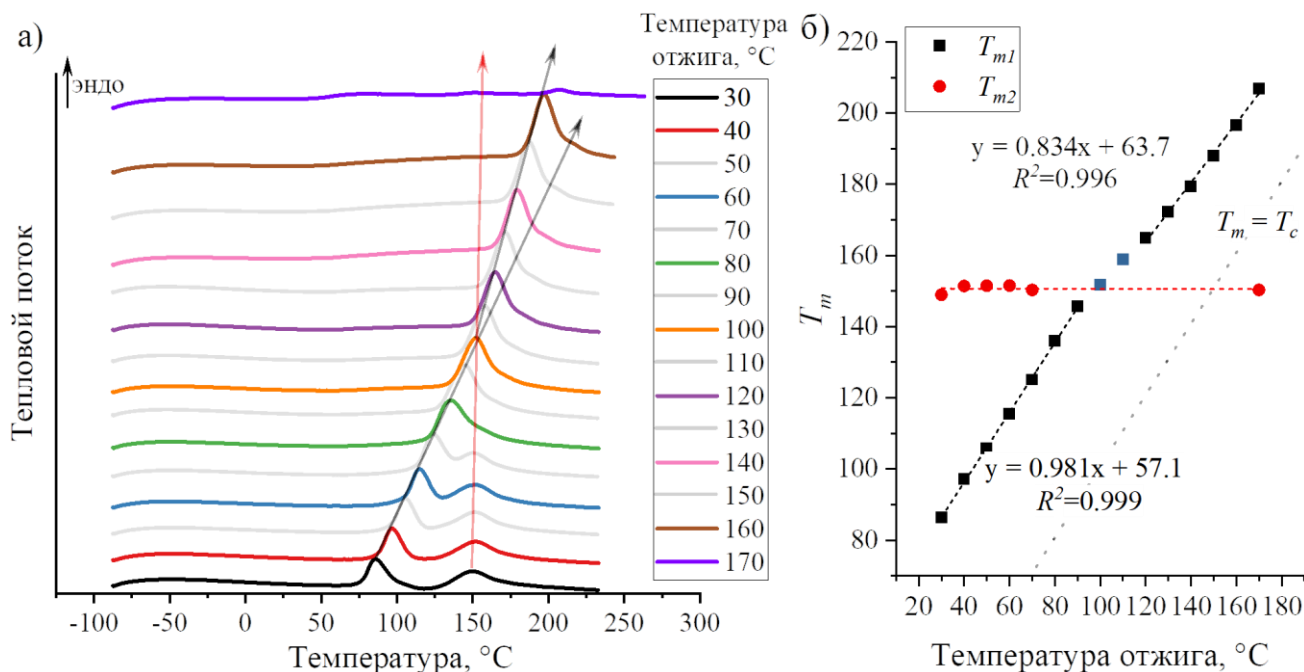


Рисунок 4.3.14 – а) Кривые нагревания (БСК) образца PA-12_0 со скоростью 12000 К/с после выполнения отжига длительностью 200 с при различной температуре от 30 до 170 °С. Для наглядности все кривые смещены по вертикали. Стрелками показано изменение положений максимумов пиков плавления с ростом температуры отжига. б) Зависимость температуры максимумов пиков плавления от температуры отжига длительностью 200 с. Пунктирными линиями показаны результаты линейной аппроксимации значений в данных координатах.

На рисунке 4.3.15 показан вид зависимостей общей скрытой теплоты плавления от длительности отжига при 120 °С для всех образцов серии. Такие сигмоидальные зависимости были получены в результате обработки всех кривых нагревания, соответствующих всей серии образцов PA-12. Для определения значений полупериода кристаллизации (τ_c) производилась параметризация каждой кривой с использованием модифицированного уравнения модели ДМАЕК (2.1.7).

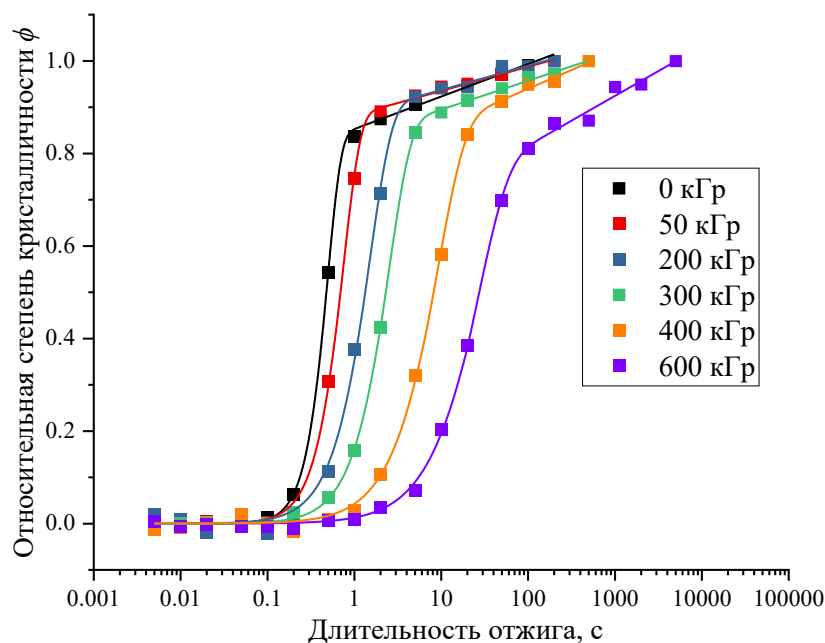


Рисунок 4.3.15 – Зависимость общей скрытой теплоты плавления линейного и сшитых образцов РА-12 с различной плотностью сшивки от длительности отжига при температуре 120 °С.

В качестве иллюстрации вида типичных зависимостей энтальпии холодной кристаллизации от длительности отжига на рисунке 4.3.16 показан пример полученных зависимостей для нескольких образцов при температуре отжига 40 °С. Данные зависимости не удалось получить для образцов с наибольшими значениями плотности сшивки РА-12_5 (400 кГр) и РА-12_6 (600 кГр), поскольку экзо-эффект холодной кристаллизации, расположенный на термограммах между двумя эндотермическими тепловыми эффектами, соответствующими плавлению кристаллов, для них не наблюдался. Значения полупериода нуклеации (τ_n) были получены путем параметризации левого плеча зависимостей уравнением ДМАЕК (4.1.13).

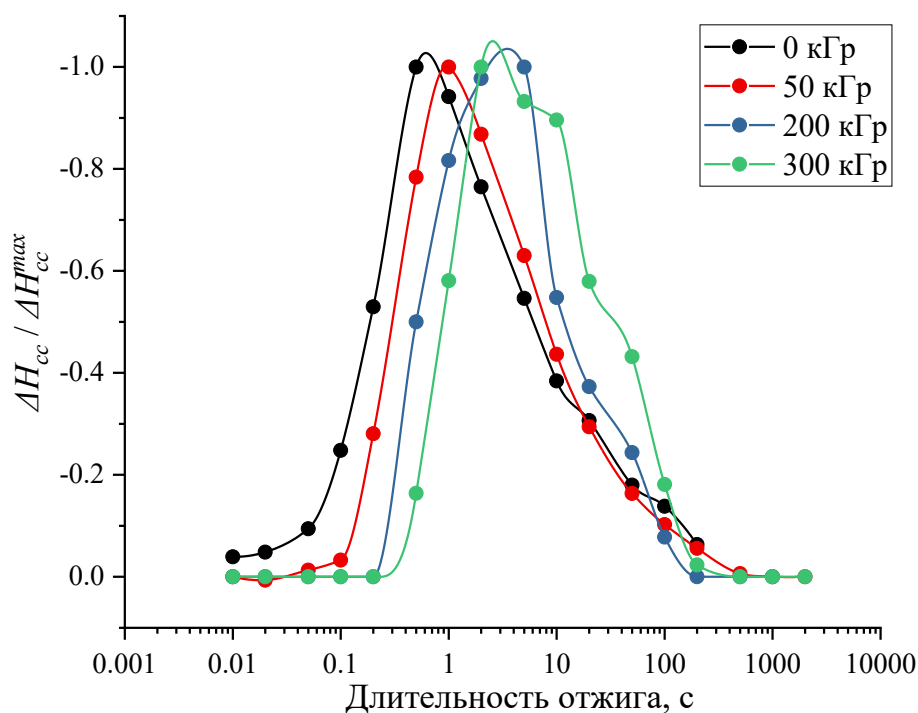


Рисунок 4.3.16 – Зависимость энthalпии холодной кристаллизации линейного и сшитых образцов РА-12 с различной плотностью сшивки от длительности отжига при температуре 40 °С.

Все полученные значения полупериода кристаллизации τ_c и полупериода нуклеации τ_n собраны и представлены на температурной диаграмме (Рисунок 4.3.17).

Общая скорость кристаллизации всех образцов, характеризуемая значениями τ_c , имеет два явно выраженных температурных максимума: вблизи 65 – 70 °С и 100 – 110 °С. Наличие двух максимумов общей скорости кристаллизации свойственно большинству известных полиамидов [205, 207, 304–308], а обнаруженные нами положения этих максимумов на температурной шкале для линейного РА-12, кинетика кристаллизации которого уже изучалась с помощью метода БСК, согласуются с ранее полученными результатами [205, 304].

В литературе [309] на основе анализа результатов, полученных методами ДСК и широкоугольной рентгеновской дифракции для линейного РА-12, было показано, что при температуре отжига свыше 110 °С в условиях атмосферного давления происходит переход между кристаллическими формами γ' – γ (Рисунок 4.3.18). Полиморфная форма γ' образуется при быстром охлаждении из расплава,

ей соответствует температурный максимум скорости кристаллизации вблизи 65 – 70 °С; полиморф γ более стабилен и образуется при медленном охлаждении, максимальная скорость общей кристаллизации этой формы лежит в области 100 – 110 °С.

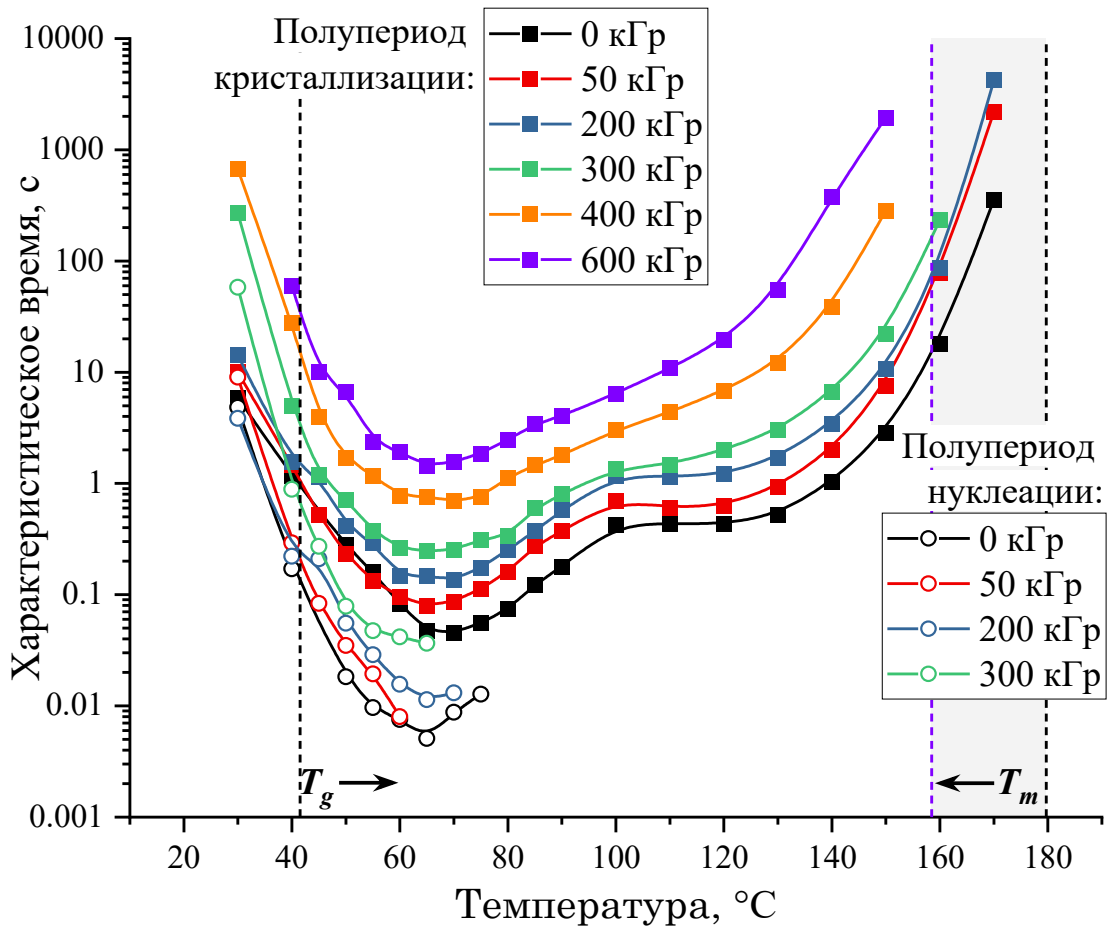


Рисунок 4.3.17 – Температурная диаграмма значений полупериодов кристаллизации и нуклеации образцов РА-12 с различной плотностью сшивки. Полыми символами обозначены значения полупериода нуклеации; закрашенными символами – значения полупериода кристаллизации. Пунктирными линиями отмечено смещение температур стеклообразного перехода (T_g) и плавления (T_m) образцов, наблюдаемое с ростом плотности сшивки. В температурной области 30 – 45 °С параметр Аврами $n < 1$.

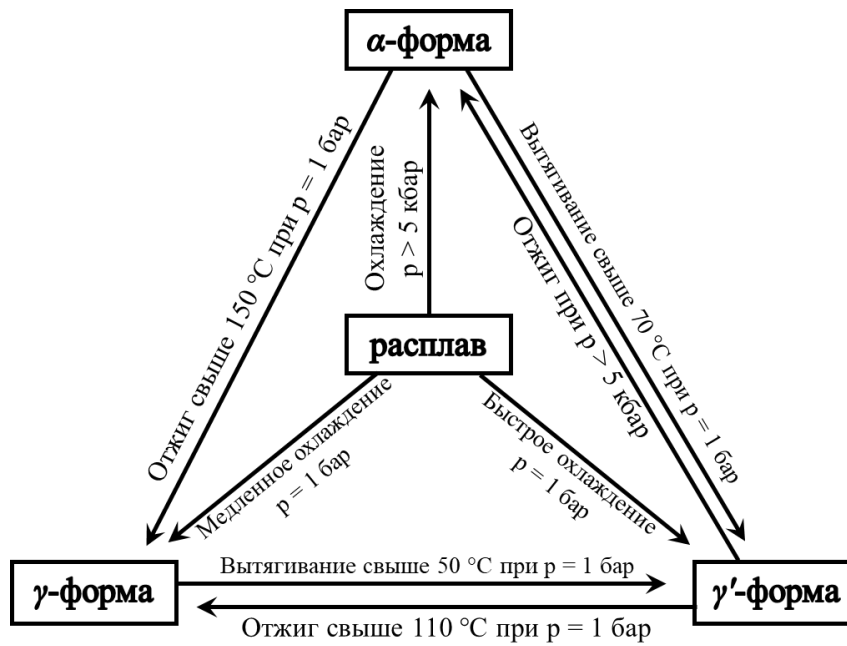


Рисунок 4.3.18 – Схема полиморфных переходов PA-12. Рисунок взят из работы [309].

Хотя γ' форма характеризуется более высокой скоростью кристаллизации (меньшими значениями τ_c), она преимущественно образуется в температурной области, в которой скорость нуклеации максимальна (как видно на рисунке ниже). Следовательно, в температурной области, соответствующей преимущественному образованию γ' -формы (от 30 до 90°C), можно ожидать большого количества малых по размеру кристаллов. Это можно наглядно наблюдать, сравнив микрофотографии, полученные для одного и того же образца после фиксированной длительности отжига при температурах 65 и 120°C (Рисунок 4.3.19). На микрофотографии, соответствующей отжигу при 120°C , в плоскополяризованном свете заметны небольшие кристаллиты (светлые области), в то время как отжиг при 65°C не приводит к визуальным изменениям образца после его закалки. При этом для одного и того же образца, масса которого остается постоянной, отжиг длительностью 1 с обеспечивает большую кристалличность при 120°C , чем при 65°C , что можно обнаружить путем сравнения значений общей скрытой теплоты плавления ($75,8 \pm 0,7$ нДж и $60,4 \pm 1,3$ нДж соответственно).

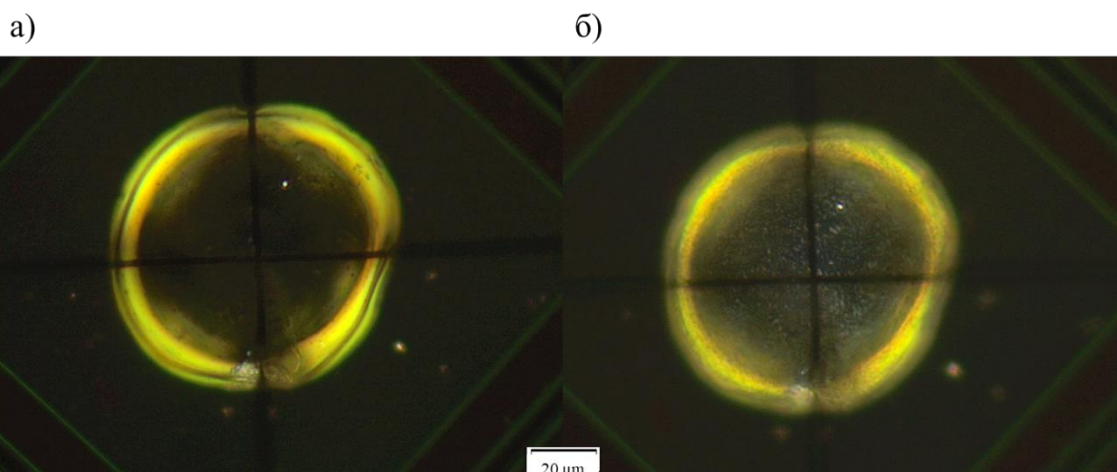


Рисунок 4.3.19 – Микрофотографии в поляризованном свете образца линейного РА-12, полученные после отжига длительностью 1 с при температуре: а) 65 °С; б) 120 °С.

Увеличение плотности сшивки РА-12 не приводит к явному смещению положений максимумов общей скорости кристаллизации и нуклеации (Рисунок 4.3.17). Важно иметь в виду, что с ростом плотности поперечных связей границы так называемого температурного окна кристаллизации сужаются (пунктирные линии на рисунке 4.3.17), что является причиной смещения ветвей параболических зависимостей вдоль температурной шкалы.

Как можно видеть на температурной диаграмме (Рисунок 4.3.17), рост плотности сшивки в РА-12 приводит к увеличению значений τ_c и τ_n . Этот результат согласуется с характером изменения параметров, полученных в результате анализа кинетики неизотермической кристаллизации (разделы 4.3.2 и 4.3.3).

На рисунке 4.3.20 приведены значения параметра Аврами n (из уравнения 2.1.7), отражающего природу образующихся кристаллов. В области низких температур (около 30 – 45 °С) аппроксимация изотерм кристаллизации уравнением ДМАЕК не дает адекватных результатов и n принимает значения меньше 1. Это обусловлено бóльшим вкладом вторичной кристаллизации, протекающей на поверхности зародышей и кристаллов, поскольку, как было отмечено выше, в низкотемпературной области характерно образование большого числа малых кристаллов.

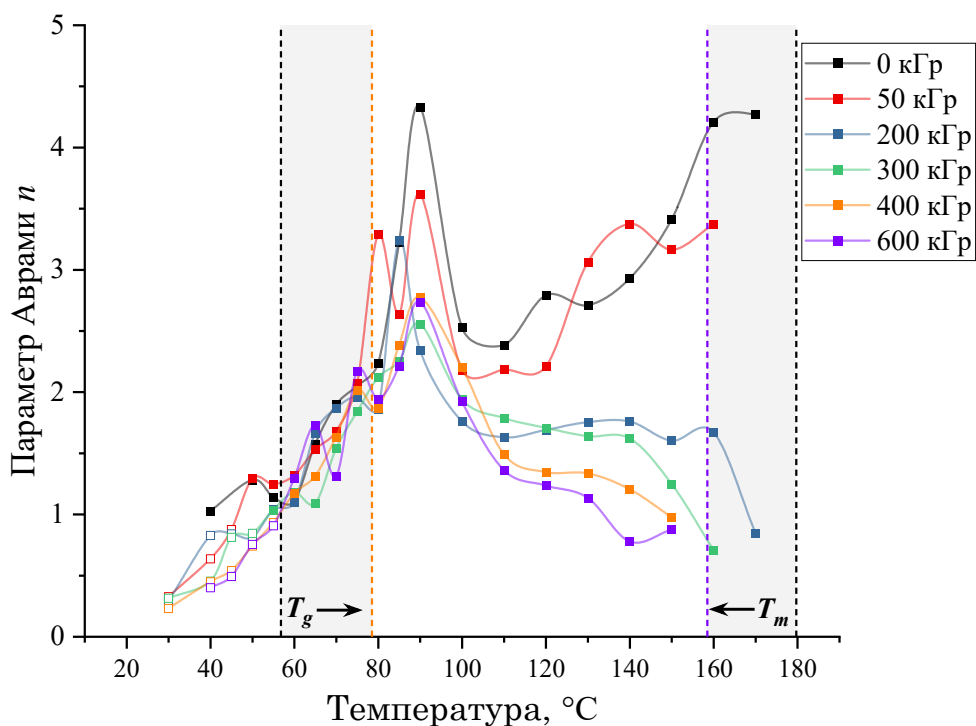


Рисунок 4.3.20 – Температурная диаграмма значений параметра Аврами n , полученных в результате аппроксимации изотерм кристаллизации уравнением ДМАЕК (2.1.7). Полыми символами обозначены значения ($n < 1$), которые были получены в результате аппроксимации изотерм, для которых подход ДМАЕК неприменим вследствие преобладания процесса вторичной кристаллизации.

С ростом температуры, начиная с 40 °С и выше, параметр n постепенно увеличивается для всех образцов, достигая максимального значения около 90 °С. Далее происходит падение значений, после которого серию образцов можно условно разделить на две группы, отличающиеся характером изменения n . К первой группе можно отнести линейный и слабо-сшитый образцы, поглощенная доза облучения для которого составляет 50 кГр. Для этих образцов вплоть до температуры плавления наблюдается рост значений n , аналогичный тому, что был в области 40 – 90 °С. Такой характер изменений полностью соответствует тому, что был показан ранее для линейного РА-12 в работе [304]. Вторая группа включает оставшиеся сшитые образцы с поглощенной дозой облучения 200 – 600 кГр. Для этой группы характерно относительное постоянство значений n с ростом температуры и далее некоторое падение по мере приближения к границе кристаллизации. Такая заметная разница в изменении параметра n с ростом

температуры может указывать на различную природу и морфологию образующихся кристаллов в двух обозначенных группах образцов.

4.4 Теоретический анализ

Результаты настоящего исследования свидетельствуют о наличии достаточно общих закономерностей кинетики кристаллизации сшитых полимеров. С ростом плотности поперечных связей происходит монотонное падение общей скорости кристаллизации, что было показано на примере трех быстро кристаллизующихся полимеров – PCL, PBT и PA-12, полученных с помощью разных методов сшивки (пероксидный, радиационный и метод трехмерной поликонденсации). Эта закономерность напрямую подтверждается характером изменений таких параметров, как критическая и характеристическая скорости охлаждения $\beta_{crit.}$ и β_0 (Рисунки 4.1.5, 4.1.6, 4.2.15), а также значений полупериода кристаллизации τ_c (Рисунки 4.1.12 и 4.3.17), определенных в широком диапазоне температур, включая область глубокого переохлаждения вблизи температуры стеклования. Полученные данные дополняются результатами анализа неизотермической кинетики, выполненного на основе моделирования процесса модифицированным уравнением ДМАЕК (уравнения 4.1.2 и 4.1.3) (значения параметров $t_{1/2}$, Z_t и Z_c сведены в Таблицах 4.1.3, 4.2.4 и 4.3.3). Этот метод более косвенно характеризует кинетику кристаллизации, однако традиционно используется, поскольку основан на применении метода классической ДСК. Кроме того, косвенным признаком замедления кристаллизации можно считать монотонное падение значений температур плавления и кристаллизации (T_m и T_c), наблюдаемое во всех случаях с увеличением плотности сшивки (Рисунки 4.1.2, 4.2.2, 4.3.3, 4.3.5, 4.3.6 и Таблицы 4.1.2, 4.2.2, 4.2.5, 4.2.10, 4.3.2).

Обнаруженная нами закономерность при исследовании быстро кристаллизующихся полимеров согласуется с результатами, полученными ранее для некоторых других сшитых полимеров: полиэтилена – на основе теории и моделирования методом молекулярной динамики [310, 311], а также на основе экспериментальных данных ДСК с помощью моделей неизотермической кинетики

[312, 313]; вулканизированного натурального каучука – с помощью методов дилатометрии и рентгеновской дифракции в изотермическом режиме [314, 315]. Все эти результаты позволяют судить об общем характере описываемой нами закономерности.

Нами впервые экспериментально показано, что скорость нуклеации также имеет тенденцию к замедлению с ростом плотности сшивки. Об этом свидетельствуют данные быстрой сканирующей калориметрии, полученные нами в результате анализа кинетики нуклеации в изотермических и неизотермических условиях (Рисунки 4.1.12, 4.2.14, 4.3.9 и 4.3.17). Данная закономерность не является тривиально ожидаемой: ранее исследователями делались и противоположные предположения о влиянии плотности сшивки на скорость нуклеации, что обсуждалось в разделе 2.2.

4.4.1 Интерпретация на основе классической теории нуклеации

Согласно общим положениям классической теории нуклеации, скорость нуклеации J определяется следующим уравнением [247, 316, 317]:

$$J = c \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T}} \left(\frac{D}{d_0} \right) \exp\left(-\frac{W_c}{k_B T} \right) \quad (4.4.1),$$

где W_c – работа по образованию критического зародыша кристалла, σ – поверхностная свободная энергия, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, D – эффективный коэффициент диффузии (из свободного объема к кристаллическому зародышу), d_0 – характеристический размерный параметр, который определяется плотностью числа частиц (c) фазы окружающей среды ($c = 1/d_0^3$). Величина полупериода нуклеации τ_n связана со скоростью нуклеации через количество критических зародышей N_c , занимающих объем v_c и образующихся в единицу времени в единице объема:

$$N_c v_c = J v_c \tau_n = 0,5 \quad (4.4.2),$$

$$\tau_n = \frac{0,5}{\frac{4\pi}{3} \left(\frac{2\sigma}{c\Delta\mu} \right)^3} \cdot \frac{1}{J} = \frac{1,5}{4\pi} \left(\frac{c\Delta\mu}{2\sigma} \right)^3 \cdot \frac{1}{J} \quad (4.4.3),$$

где $\Delta\mu$ – изменение химического потенциала одной частицы при переходе из жидкой фазы в кристаллическую. Подставив в уравнение 4.4.3 выражение для скорости нуклеации (4.4.1), а также выражение для коэффициента диффузии:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \quad (4.4.4),$$

где E_D – энергия активации диффузии, рассматриваемая как функция, зависящая от температуры $E_D = E_D(T)$ (давление и состав в ходе процесса образования фазы приняты постоянными), можно получить следующее соотношение:

$$\tau_n \propto \left(\frac{c\Delta\mu}{2\sigma}\right)^3 \exp\left(\frac{W_c + E_D}{k_B T}\right) \quad (4.4.5).$$

Согласно ранее упомянутому подходу ДМАЕК [316, 317], скорость кристаллизации в условиях изотермического процесса определяется объемной долей кристаллической фазы α в зависимости от времени. Максимальная скорость общей кристаллизации ($da(t,T)/dt$) в зависимости от температуры (при любых заданных значениях объемной доли кристаллов α и времени t) определяется произведением скорости нуклеации $J(T)$ и скорости роста кристаллов $u^n(T)$ (4.4.6), которая в классической теории нуклеации представлена в виде (4.4.7):

$$\alpha(t, T) = 1 - \exp\left(-\frac{\omega}{n+1} J u^n t^{n+1}\right) \quad (4.4.6),$$

$$u = f \frac{D}{4d_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{k_B T}\right)\right] \quad (4.4.7),$$

где n – число независимых направлений роста, ω – параметр, описывающий форму кристалла, а $f \leq 1$ – параметр, зависящий от режима роста. Применение для выражения (4.4.6) условия, при котором степень завершенности достигает $1/2$, дает соответствующее уравнение для полупериода кристаллизации τ_c :

$$\tau_c = \sqrt[n+1]{0,7 \frac{n+1}{\omega} \frac{1}{\sqrt[n+1]{J u^n}}} \quad (4.4.8).$$

Если предположить, что кинетика диффузии для стадий нуклеации и роста кристаллов одинакова, то подстановка уравнения для коэффициента диффузии (4.4.4) в уравнение для скорости роста кристаллов (4.4.7) и последующая

подстановка получившегося выражения совместно с уравнением для скорости нуклеации (4.4.1) в уравнение (4.4.8) дает окончательное выражение:

$$\tau_C \propto \left(\exp\left(\frac{W_c + E_D}{k_B T}\right) \right)^{1/(n+1)} \left(\frac{\exp\left(\frac{E_D}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{k_B T}\right)} \right)^{n/(n+1)} \quad (4.4.9).$$

Рассматривая полученные соотношения (4.4.5) и (4.4.9), можно заметить, что значения полупериода нуклеации и полупериода кристаллизации главным образом зависят от двух параметров: работы по образованию критического зародыша W_c и энергии активации диффузии E_D . Первые два параметра не выражены в явном виде, поскольку их влияние определяется сложным образом через параметры W_c и $\Delta\mu$:

$$W_c = \frac{1}{3} \sigma A_c = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(c\Delta\mu)^2} \quad (4.4.10),$$

$$\Delta\mu = \Delta H_m \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) \quad (4.4.11),$$

где A_c – площадь поверхности зародыша, а ΔS_m – энтропия плавления. Следовательно, увеличение значений полупериода нуклеации и полупериода кристаллизации, наблюдаемые с ростом плотности поперечных связей ([Рисунки 4.1.12 и 4.3.17](#)), можно интерпретировать через эти четыре указанных параметра.

В общем случае с ростом плотности сшивки происходит падение значений температуры и энтальпии плавления ([Таблицы 4.1.2, 4.2.2 и 4.3.2](#)) и одновременный рост энергии активации диффузии, а также работы по образованию критического зародыша. Увеличение энергии активации диффузии независимо подтверждается увеличением вязкости и температуры стеклования с ростом плотности. При этом увеличение вязкости может привести к увеличению работы по образованию критических зародышей из-за увеличения упругих напряжений в ходе нуклеации [318]. Однако последнее утверждение может не иметь существенного значения при рассмотрении кристаллизации, поскольку в области более высоких температур упругие напряжения не оказывают влияния на процесс нуклеации.

При повторном рассмотрении полученной температурной диаграммы полупериодов кристаллизации и нуклеации (Рисунок 4.1.12) можно отметить, что для всех образцов PCL минимальные значения полупериодов нуклеации и кристаллизации лежат вблизи температур около $-55\text{ }^\circ\text{C}$ и $0\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Эти минимумы эквивалентны максимумам скорости нуклеации и кристаллизации. Экспериментальные данные прямо указывают на то, что положение этих максимумов не зависит от плотности поперечных связей, что также можно интерпретировать с позиций классической теории нуклеации.

Как показано в работе Ю. Шмельцера [317], температура максимальной скорости нуклеации $T_{max}^{(nucl)}$ соответствует минимальному значению отношения $\frac{(W_c + E_D)}{k_B T}$ и определяется следующим образом:

$$\frac{T_{max}^{(nucl)}}{T_m} = \left(\frac{W_c(T) + \left(E_D - T \frac{dE_D}{dT} \right)}{3W_c(T) + \left(E_D - T \frac{dE_D}{dT} \right)} \right) \Bigg|_{T=T_{max}^{(nucl)}} \quad (4.4.12).$$

Выше было отмечено, что увеличение плотности сшивки приводит к росту обоих параметров W_c и E_D . Тот факт, что оба параметра в уравнении (4.4.12) находятся одновременно в числителе и знаменателе, частично или полностью нивелирует влияние на температуру максимума скорости нуклеации. Температура максимальной общей скорости кристаллизации $\frac{T_{max}^{(overall)}}{T_m}$ определяется следующим соотношением:

$$\frac{T_{max}^{(overall)}}{T_m} = \frac{W_c \left(\exp\left(\frac{\Delta\mu}{k_B T} \right) - 1 \right) - n\Delta H_m}{3W_c \left(\exp\left(\frac{\Delta\mu}{k_B T} \right) - 1 \right) - n\Delta H_m} \Bigg|_{T=T_{max}^{(overall)}} \quad (4.4.13).$$

Согласно выражению 4.4.13, $T_{max}^{(overall)}$ в отличие от $T_{max}^{(nucl)}$ не зависит от энергии активации диффузии, а только от изменения работы по формированию

критического зародыша и энтальпии плавления. Однако, здесь также W_c и ΔH_m присутствуют как в числителе, так и в знаменателе в уравнении 4.4.13, что объясняет неизменность значений температуры минимума полупериода кристаллизации с ростом плотности сшивки.

Положение максимума общей скорости кристаллизации PCL вблизи 0 °C зависит от того, как соотносятся кинетика гетерогенной нуклеации и температурная зависимость скорости роста кристаллов. Исходя из данных, показанных на рисунке 4.1.12, невозможно определить, какой из двух факторов стабилизирует положение максимума скорости кристаллизации. Существуют аргументы в пользу того, что положение этого максимума может находиться близко к максимуму скорости роста кристаллов [317]. Чтобы разобраться во влиянии кинетики гетерогенной нуклеации и роста кристалла, необходимы некоторые общие соображения.

Ранее с позиции упомянутого подхода Джонсона–Мела–Аврами–Ерофеева–Колмогорова были предложены уравнения, описывающие температурные максимумы скоростей нуклеации и кристаллизации [317]. Как было показано, при нагревании аморфного, но содержащего зародыши образца наблюдается холодная кристаллизация (Рисунок 4.1.76). С увеличением скорости нагревания пик холодной кристаллизации смещается в сторону более высоких температур, прежде чем произойдет его полное исчезновение. При этом из теоретического анализа следует, что положение пика перед его исчезновением приближается к температуре максимальной скорости роста кристаллов. Скорость нагревания, при которой температура холодной кристаллизации выходит на постоянное значение, зависит от количества зародышей в образце. На рисунке 4.4.1 показана зависимость температуры максимума пика холодной кристаллизации от скорости нагревания для трех различных проб образца сшитого PCL (5% ВРО). Синяя кривая соответствует случаю с наименьшим числом зародышей, что было достигнуто быстрым охлаждением из расплава со скоростью 5000 К/с до – 80°C (с последующей изотермой длительностью 1 с при – 80 °C). Две другие кривые (красная и черная) были получены для двух различных образцов (с разной массой

и геометрией) после обработки образцов при температуре $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 с чему предшествовало охлаждение со скоростью 1000 К/с. Значения на рисунке 4.4.1 были аппроксимированы с помощью уравнения:

$$T_{max,CC}(\beta) = T_{max,CC}^{lim} + (T_{max,CC}^0 - T_{max,CC}^{lim}) \cdot \exp(-A \cdot \beta) \quad (4.4.14),$$

где $T_{max,CC}(\beta)$ – температура максимума пика холодной кристаллизации при скорости нагревания β , $T_{max,CC}^{lim}$ – предельное значение температуры максимума пика холодной кристаллизации, $T_{max,CC}^0$ – температура максимума пика холодной кристаллизации при скорости нагревания близкой к нулю, A – эмпирическая постоянная.

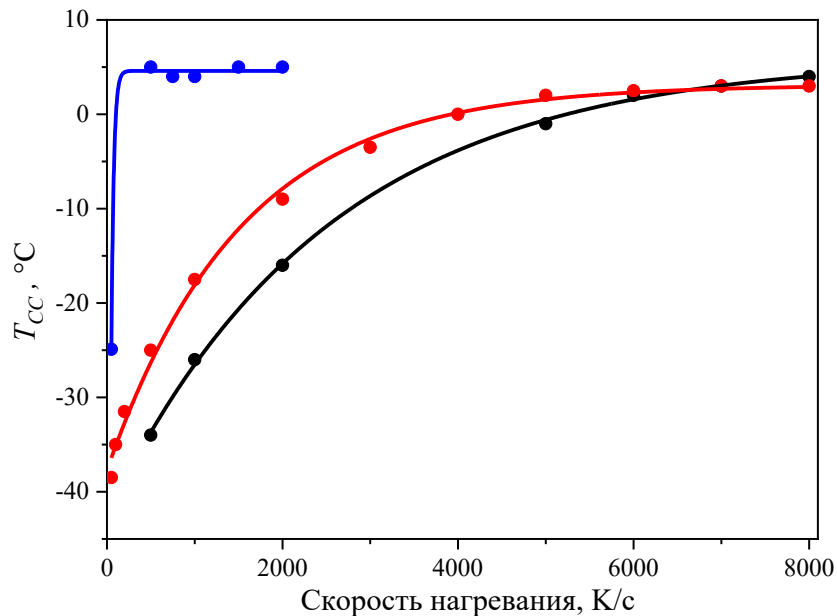


Рисунок 4.4.1 – Зависимость температуры максимума пика холодной кристаллизации от скорости нагревания для трех различных проб образца сшитого PCL (5% ВРО). Синяя кривая – проба с минимальным количеством зародышей, черная и красная кривые – пробы с большим количеством зародышей.

Как видно из рисунка 4.4.1, в зависимости от истории образцов получаются различные зависимости температуры максимума пика холодной кристаллизации от скорости нагревания, но предельные значения температуры всех кривых практически одинаковы. При этом образец без зародышей достигает предельных значений при значительно более низкой скорости нагревания, чем нуклеированные

образцы. Это указывает на то, что критическая скорость нагревания для предотвращения образования зародышей намного ниже, чем критическая скорость нагревания для предотвращения роста кристаллов из уже существующих зародышей. В обоих случаях температура максимальной скорости роста обеспечивает предел для наблюдаемого роста кристаллов.

На рисунке 4.4.2 показаны предельные значения $T_{max,CC}^{lim}$ – температуры близкой к соответствующей максимальной скорости роста кристаллов для серии образцов PCL.

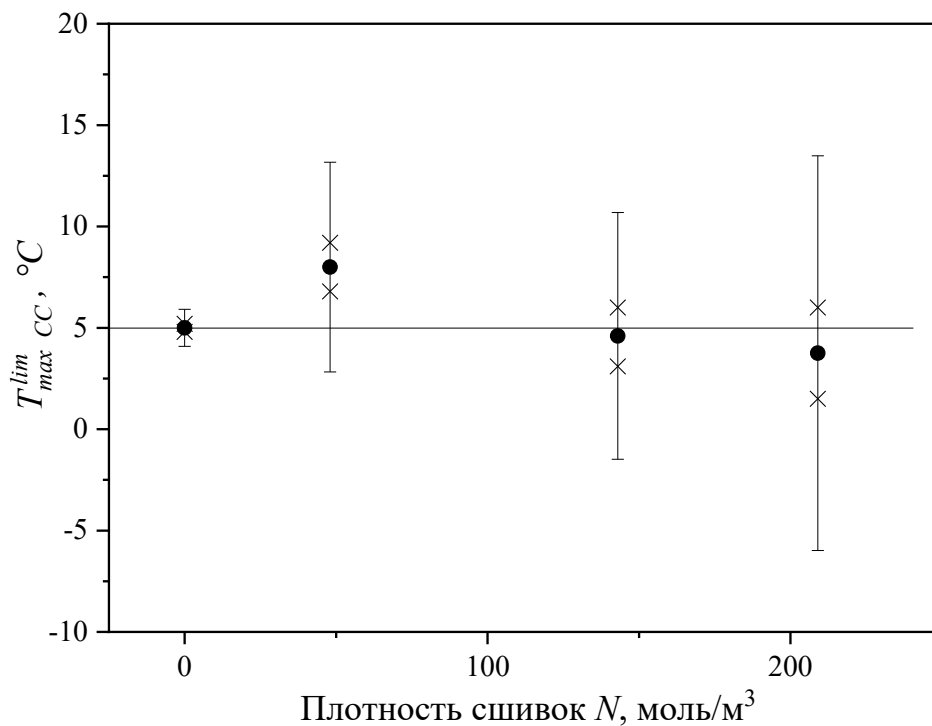


Рисунок 4.4.2 – Зависимость предельных значений температуры пика холодной кристаллизации $T_{max,CC}^{lim}$, полученных из уравнения (4.4.14), от плотности сшивки. Горизонтальной линией отмечено общее среднее значение для всех образцов близкое к 5 °C. Крестиками отмечены значения $T_{max,CC}^{lim}$, определенные для разных проб PCL, кружками – среднее значение $T_{max,CC}^{lim}$ для каждого образца, столбики ошибок указывают на высокую неопределенность оценки.

Предельное значение температуры максимума пика холодной кристаллизации образцов PCL с различной плотностью поперечных связей находится на уровне около 5 °C, что хорошо согласуется с температурой

максимума общей скорости кристаллизации ([Рисунок 4.1.12](#)). Таким образом, положение температурного максимума общей скорости кристаллизации может быть связано в первую очередь с положением температурного максимума скорости роста кристаллов и лишь незначительно определяться кинетикой гетерогенной нуклеации. Опираясь на полученные результаты, важно отметить, что как температура максимума общей скорости кристаллизации ([Рисунок 4.1.12](#)), так и температура максимума скорости роста кристаллов ([Рисунок 4.4.2](#)) не зависят от плотности сшивки.

Согласно классической теории нуклеации, как скорость нуклеации, так и скорость роста кристаллов зависят от коэффициента диффузии (уравнения 4.4.1 и 4.4.7) [317]. Коэффициент диффузии связан с вязкостью и сегментарной подвижностью полимеров [316]. Для сравнения этих характеристик можно опираться на значения температуры стеклообразного перехода, определенные для серий образцов PCL, PBT и PA-12 (Таблицы 4.1.5, 4.2.7 и 4.3.6). Во всех случаях наблюдается общий тренд на увеличение значений T_g с ростом плотности сшивки. Однако, как было показано, характер изменений этого параметра может отличаться от характера изменений параметров, определяющих скорость кристаллизации. Например, температура стеклообразного перехода образцов сшитого PCL практически не меняется при переходе от линейного PCL к сшитым образцам (3% и 5% ВРО) (значения T_g : $-65,6$, $-65,0$ и $-64,6$ °C соответственно). Однако заметное увеличение значения T_g наблюдается для наиболее сшитого PCL (10% ВРО) ($T_g = -54,0$ °C). Такое скачкообразное изменение температуры стеклообразного перехода не согласуется с постепенным замедлением скоростей нуклеации и общей кристаллизации, что указывает на влияние дополнительных факторов на кинетику процессов.

4.4.2 Анализ возможности включения сшивок в кристаллическую фазу полимеров

Выше было упомянуто (см. [раздел 2.2](#)), что существуют представления о процессе кристаллизации в сшитых полимерах, основанные в том числе на

допущении о том, что узлы сшивок при кристаллизации остаются в аморфных областях полимера. Для того, чтобы ответить на вопрос о возможности включения сшивок в кристаллическую фазу полимеров, можно провести сравнение среднего расстояния между поперечными связями с размером критического зародыша или толщиной кристаллических пластинок. Согласно приведенным выше данным, образец наиболее густо сшитого PCL (10% ВРО) имеет плотность поперечных связей $N = 209$ моль/м³. В (чисто гипотетическом) случае строго периодичного распределения поперечных связей, образующих кубическую решетку, расстояние d между ближайшими из них может быть рассчитано как:

$$d = \sqrt[3]{\frac{1}{N \times N_A}} \quad (4.4.15),$$

где N_A – число Авогадро (моль⁻¹), что дает значение $d \approx 2$ нм. Если предположить более реалистичное полностью случайное (пуассоновское) распределение поперечных связей в пространстве, то среднее расстояние $\langle d \rangle$ между ближайшими поперечными связями определяется как:

$$\langle d \rangle = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi N N_A}} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) \quad (4.4.16),$$

где Γ – гамма-функция. Для густо сшитого PCL (10% ВРО) результатом подстановки значения N в уравнение (4.4.16) является среднее расстояние около 1,1 нм. Подобным образом значения d и $\langle d \rangle$ были вычислены по формулам 4.4.15 и 4.4.16 для РВТ и РА-12. Результаты вычислений для трех серий полимеров представлены в таблице 4.4.1.

Стоит отметить, что такая оценка расстояний между сшивками является приблизительной, однако она позволяет сравнить полученные значения с ожидаемыми размерами критических кристаллических зародышей и толщиной ламелей полимеров. Для линейного PCL критический радиус зародыша при минимальной температуре – 65 °С составляет около 4,8 нм [206]. Для ламелей PCL соотношение Гиббса-Томсона дает сопоставимую толщину около 4,5 нм при 30 °С [234]. Для линейного РВТ наименьшее значение толщины ламелей (соответствующие наиболее низкой температуре вблизи области стеклования)

составляет 5,0 нм [319], для линейного PA-12 – 3,1 нм [320]. Кроме того, в случае PA-12 было экспериментально показано, что как для линейного, так и для сшитых образцов толщина ламелей находится на уровне 2,1 нм (см. [раздел 4.3.1.4](#) и [Таблицу 4.3.3](#)), а размер кристаллитов вдоль ламелей вблизи 6-7 нм, причем эти величины слабо зависят от плотности сшивки.

Таблица 4.4.1 – Значения расстояния между поперечными связями для трех серий образцов сшитых полимеров, вычисленные с использованием значений плотности сшивки: d – в предположении о строго периодичном распределении; $\langle d \rangle$ – в предположении о случайном распределении.

PCL			PBT			PA-12		
N , моль/м ³	d , нм	$\langle d \rangle$, нм	N , моль/м ³	d , нм	$\langle d \rangle$, нм	N , моль/м ³	d , нм	$\langle d \rangle$, нм
48	3,2	1,8	130	2,3	1,3	2	9,0	5,0
143	2,3	1,3	170	2,1	1,2	57	3,1	1,7
178	2,1	1,2	270	1,8	1,0	195	2,05	1,1
209	2,0	1,1				216	2,0	1,1
						247	1,9	1,05

Из этих данных можно заключить, что среднее расстояние между сшивками остается меньше размеров ламелей даже при самой низкой температуре, а с ростом температуры критические размеры зародышей и толщина ламелей увеличиваются. Поэтому поперечные сшивки будут включены в кристаллическую решетку сшитых PCL, PBT и PA-12.

Результаты анализа наглядно подтверждают полученные нами АСМ-изображения образцов линейного и сшитого PCL (5% ВРО), медленно охлажденных из расплава (Рисунок. 4.4.3). Полученные изображения свидетельствуют о наличии крупных кристаллитов, в которые попадает большое число поперечных связей. Сферолитические кристаллы размером до 20 мкм видны как в сшитом (Рисунок. 4.4.3а), так и в несшитом (Рисунок. 4.4.3б) образцах PCL. На снимках с более высоким разрешением видно больше различий во внутренней структуре кристаллитов, хотя в обоих случаях наблюдается присутствие

ламелеобразных структур. Включение швов в состав кристаллических ламелей оказывается очень вероятным.

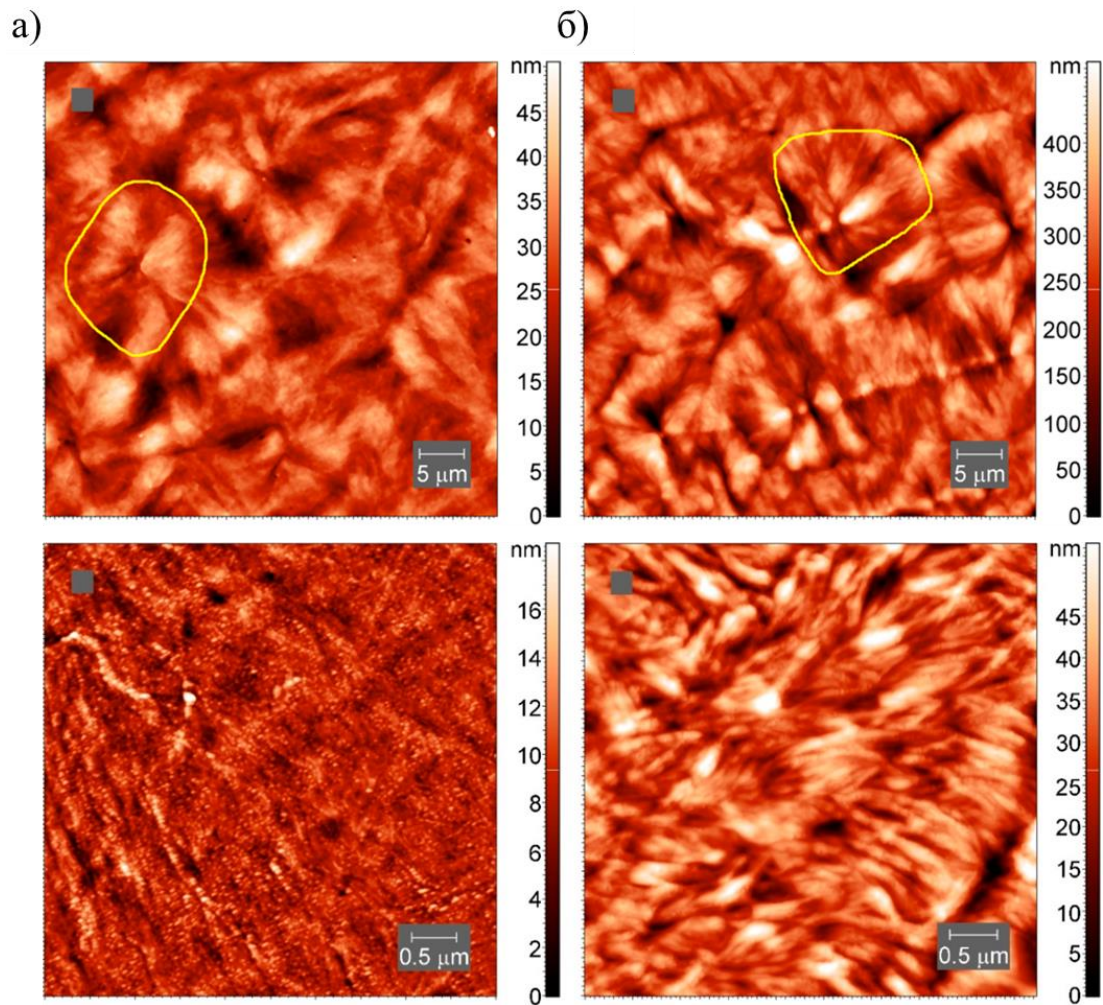


Рисунок 4.4.3 – АСМ-изображения сферолитов: а) в линейном PCL; (б) в шитом PCL (5% ВРО). Для наглядности в обоих случаях желтыми линиями обведены по одному из наблюдаемых сферолитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые с помощью метода быстрой сканирующей калориметрии экспериментально изучена кинетика кристаллизации и нуклеации трех различных по химической природе и способу сшивки быстро кристаллизующихся сшитых полимеров – поликапролактона, полибутилентерефталата и полиамида-12. Разработаны оптимальные температурные программы для анализа кинетики кристаллизации и нуклеации этих полимеров.

2. Показано, что критические и характеристические скорости охлаждения сшитых полимеров во всех изученных случаях монотонно снижаются с ростом плотности сшивки.

3. Впервые экспериментально определены полупериоды кристаллизации и нуклеации быстро кристаллизующихся сшитых полимеров с различной плотностью сшивки в широком температурном диапазоне, включающем область глубокого переохлаждения. На примере трех изученных полимеров показано, что эти значения монотонно возрастают с ростом плотности сшивки во всем температурном диапазоне, что свидетельствует о замедлении процессов кристаллизации и нуклеации.

4. Показано, что изменение плотности сшивки не влияет на положение температурных максимумов общей скорости кристаллизации и гомогенной нуклеации.

5. Установлено, что сшивки могут входить в состав кристаллической фазы изученных сшитых полимеров.

6. Продемонстрировано, что быстрая сканирующая калориметрия может быть использована как метод анализа плотности сшивки полимеров, требующий минимального количества образца.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Полученные в работе данные и выводы являются ключевыми для понимания характера протекания процессов кристаллизации и нуклеации в сшитых полимерах и представляют интерес для развития теории нуклеации и роста кристаллов. Они также могут найти применение при оптимизации технологических процессов. В частности, для

достижения аморфного состояния материалов должны достигаться критические скорости их охлаждения. Найденные закономерности изменения вида температурных зависимостей полупериодов кристаллизации и нуклеации с ростом плотности сшивки могут позволить более точно подобрать условия температурной обработки для достижения заданных свойств сшитых полимерных материалов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зуев, В.В. Физика и химия полимеров: учебное пособие / В.В. Зуев, М.В. Успенская, А.О. Олехнович. – Санкт-Петербург: СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.
2. Дорожкин, В.П. Химия и физика полимеров: учебное пособие / В.П. Дорожкин, Е.М. Галимова. – Нижнекамск: Нижнекамский химикотехнологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2013. – 240 с.
3. Белокурова, А.П. Термомеханический метод исследования полимеров / А.П. Белокурова, В.А. Бурмистров, Т.А. Агеева. – Иваново: ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2006. – 36 с.
4. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – Москва: Научный мир, 2007. – 576 с.
5. Манделькern, Л. Кристаллизация полимеров: Пер. с англ. Кристаллизация полимеров / Л. Манделькern, С.Я. Френкель. – Ленинград: Химия, 1966. – 336 с.
6. Liu, Q. Synthesis, preparation, in vitro degradation, and application of novel degradable bioelastomers—A review / Q. Liu, L. Jiang, R. Shi, L. Zhang // Progress in Polymer Science. – 2012. – Vol. 37. – № 5. – P. 715-765.
7. Yang, L. In vitro enzymatic degradation of the cross-linked poly(ϵ -caprolactone) implants / L. Yang, J. Li, Y. Jin, M. Li, Z. Gu // Polymer Degradation and Stability. – 2015. – Vol. 112. – P. 10-19.
8. Darwis, D. Enzymatic degradation of radiation crosslinked poly(ϵ -caprolactone) / D. Darwis, H. Mitomo, T. Enjoji, F. Yoshii, K. Makuuchi // Polymer Degradation and Stability. – 1998. – Vol. 62. – № 2. – P. 259-265.
9. Gorbunova, M.A. The effect of separation of blocks on the crystallization kinetics and phase composition of poly(butylene adipate) in multi-block thermoplastic polyurethanes / M.A. Gorbunova, E.V. Komov, L.Yu. Grunin, M.S. Ivanova, A.F. Abukaev, A.M. Imamutdinova, D.A. Ivanov, D.V. Anokhin // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – Vol. 24. – № 2. – P. 902-913.
10. Gorbunova, M.A. Recent Advances in the Synthesis and Application of Thermoplastic Semicrystalline Shape Memory Polyurethanes / M.A. Gorbunova, D.V.

Anokhin, E.R. Badamshina // *Polymer Science, Series B.* – 2020. – Vol. 62. – № 5. – P. 427-450.

11. Тугов, И.И. Химия и физика полимеров: учебное пособие для хим. технол. специальностей вузов. Химия и физика полимеров / И.И. Тугов, Г.И. Кострыкина. – Москва: Химия, 1989. – 430 с.

12. Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров: Учеб. пособие / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: Изд-во КГТУ, 2002. – 603 с.

13. Юловская, В.Д. Сетчатые эластомеры: учебно-методическое пособие. Сетчатые эластомеры / В.Д. Юловская, В.А. Шершнева, С.В. Емельянов. – Москва: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2010. – 19 с.

14. Alemán, J.V. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007) / J.V. Alemán, A.V. Chadwick, J. He, M. Hess, K. Horie, R.G. Jones, P. Kratochvíl, I. Meisel, I. Mita, G. Moad, S. Penczek, R.F.T. Stepto // *Pure and Applied Chemistry.* – 2007. – Vol. 79. – № 10. – P. 1801-1829.

15. Энциклопедия полимеров: в 3 томах / ред. В.А. Каргин. – Москва: Сов. энциклопедия, 1972. – 1224 с.

16. Шишонок, М.В. Высокомолекулярные соединения: учебное пособие для студентов учреждений высшего образования по химическим и химико-технологическим специальностям / М.В. Шишонок. – Минск: Вышэйшая школа, 2012. – 535 с.

17. Ikeda, Y. Understanding network control by vulcanization for sulfur cross-linked natural rubber (NR) / Y. Ikeda // *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber.* – Elsevier, 2014. – P. 119-134.

18. Coran, A.Y. Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements / A.Y. Coran // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2003. – Vol. 87. – № 1. – P. 24-30.

19. Nasir, M. The effects of various types of crosslinks on the physical properties of natural rubber / M. Nasir, G.K. Teh // *European Polymer Journal*. – 1988. – Vol. 24. – № 8. – P. 733-736.
20. Engels, H.-W. Rubber, 4. Chemicals and Additives / H.-W. Engels, H.-J. Weidenhaupt, M. Pieroth, W. Hofmann, K.-H. Menting, T. Mergenhagen, R. Schmoll, S. Uhrlandt // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* / ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. – P. 2-16.
21. Hernández-Ortiz, J.C. Crosslinking / J.C. Hernández-Ortiz, E. Vivaldo-Lima // *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing* / eds. E. Saldívar-Guerra, E. Vivaldo-Lima. – Wiley, 2013. – P. 187-204.
22. B. Standke, J. Monkiewicz, A.-J. Frings, R. Laven, R. Edelmann, P. Jenkner, H. Mack, M. Horn, inventor; Evonik Operations GmbH, assignee. Cross-linkable polymers, method for the production thereof, and shaped bodies made of cross-linked polymers. United States patent US 6.528.585 B1. 2003 Mar 4.
23. Cartasegna, S. Silane-Grafted / Moisture-Curable Ethylene—Propylene Elastomers for the Cable Industry / S. Cartasegna // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1986. – Vol. 59. – № 5. – P. 722-739.
24. Mazurek, P. How to tailor flexible silicone elastomers with mechanical integrity: a tutorial review / P. Mazurek, S. Vudayagiri, A.L. Skov // *Chemical Society Reviews*. – 2019. – Vol. 48. – № 6. – P. 1448-1464.
25. Glenn, F.E. Chloroprene Polymers / F.E. Glenn // *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* / ed. H.F. Mark. – Wiley, 2005.
26. Бурмистров, Е.Ф. Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов / Е.Ф. Бурмистров // *Материалы Всесоюз. науч.-техн. конференции*. – Тамбов: Тамб. правда, 1969. – Т. 3. – С. 397.
27. Блох, Г.А. Органические ускорители вулканизации каучуков / Г.А. Блох. – Ленинград: Химия. Ленингр. отд-ние, 1972. – 559 с.
28. Franz, A.O., inventor; Chemical Dev Co, assignee. Process of vulcanizing "chloroprene" rubber. United States patent US 2.554.181. 1951 May 22.

29. Berry, K. Mechanism for cross-linking polychloroprene with ethylene thiourea and zinc oxide / K. Berry, M. Liu, K. Chakraborty, N. Pullan, A. West, C. Sammon, P.D. Topham // *Rubber Chemistry and Technology*. – 2015. – Vol. 88. – № 1. – P. 80-97.
30. Janz, D.M. Dithiocarbamates / D.M. Janz // *Encyclopedia of Toxicology*. – Elsevier, 2014. – P. 212-214.
31. Loan, L.D. Peroxide crosslinking reactions of polymers / L.D. Loan // *Pure and Applied Chemistry*. – 1972. – Vol. 30. – № 1-2. – P. 173-180.
32. Martini, H. Influence of electron beam irradiation on electrical properties of engineering thermoplastics / H. Martini, S. Zhao, A. Friberg, Z. Jabri // 2016 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC) 2016 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC). – Montreal, QC, Canada: IEEE, 2016. – P. 305-308.
33. Yin, G. Preparation and characterization of cross-linked PCL porous membranes / G. Yin, L. Zhang, Z. Zhou, Q. Li // *Journal of Polymer Research*. – 2016. – Vol. 23. – № 11. – P. 229.
34. Zhang, F. Microwave synthesis and actuation of shape memory polycaprolactone foams with high speed / F. Zhang, T. Zhou, Y. Liu, J. Leng // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5. – № 1. – P. 11152.
35. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров: учебное пособие для студентов вузов, обучающихся по направлению «Химическая технология». Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева. – Санкт-Петербург: Лань, 2014. – 367 с.
36. Righetti, M.C. Influence of branching on melting behavior and isothermal crystallization of poly(butylene terephthalate) / M.C. Righetti, A. Munari // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1997. – Vol. 198. – № 2. – P. 363-378.
37. Turner, S.R. Chemistry and Technology of Step-Growth Polyesters / S.R. Turner, Y. Liu // *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. – Elsevier, 2012. – P. 311-331.
38. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters. Modern Polyesters / eds. J. Scheirs, T.E. Long. – Wiley, 2004. – 750 p.
39. Antić, V.V. Poly(butylene terephthalate) — Synthesis, Properties, Application / V.V. Antić, M.V. Pergal // *Handbook of Engineering and Speciality Thermoplastics* / eds. S. Thomas, V. P.M. – Wiley, 2011. – P. 127-180.

40. Aharoni, S.M. The cause of the grey discoloration of PET prepared by the use of antimony-catalysts / S.M. Aharoni // *Polymer Engineering & Science*. – 1998. – Vol. 38. – № 7. – P. 1039-1047.
41. Siling, M.I. Titanium compounds as catalysts for esterification and transesterification / M.I. Siling, T.N. Laricheva // *Russian Chemical Reviews*. – 1996. – Vol. 65. – № 3. – P. 279-286.
42. Chen, Y.M. Synthesis and Characterization of Branched Poly(Ethylene Terephthalate) / Y.M. Chen, D. Zhao, L.Y. Wang, Q.C. Wu // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 815. – P. 738-741.
43. Rosu, R.F. Synthesis and Characterisation of Branched Poly(ethylene terephthalate) / R.F. Rosu, R.A. Shanks, S.N. Bhattacharya // *Polymer International*. – 1997. – Vol. 42. – № 3. – P. 267-275.
44. Bikiaris, D. Synthesis and characterisation of branched and partially crosslinked poly(ethylene terephthalate) / D. Bikiaris, G. Karayannidis // *Polymer International*. – 2003. – Vol. 52. – № 7. – P. 1230-1239.
45. Devroede, J. The synthesis of poly(butylene terephthalate) from terephthalic acid, part II: Assessment of the first stage of the polymerization process / J. Devroede, R. Duchateau, C.E. Koning // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – Vol. 114. – № 4. – P. 2427-2434.
46. Mao, H.-I. Synthesis and Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(Butylene Terephthalate-co-Tetramethylene Ether Glycol) Copolyesters / H.-I. Mao, C.-W. Chen, S.-P. Rwei // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – № 9. – P. 1897.
47. Espinosa-López, A.C. Microwave-assisted esterification step of poly(ethylene terephthalate) (PET) synthesis through ethylene glycol and terephthalic acid / A.C. Espinosa-López, C.A. Ávila-Orta, F.J. Medellín-Rodríguez, P. González-Morones, C.A. Gallardo-Vega, P.A. De León-Martínez, M. Navarro-Rosales, J.A. Valdez-Garza // *Polymer Bulletin*. – 2019. – Vol. 76. – № 6. – P. 2931-2944.
48. Florjanczyk, Z. Polyterephthalates of 2,3-disubstituted butanediols-1,4: Effect of aliphatic substituents on T_g and T_m of the polyesters / Z. Florjanczyk, B. Deopura, R.S.

- Stein, O. Vogl // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1982. – Vol. 20. – № 4. – P. 1051-1063.
49. Siling, M.I. Titanium compounds as catalysts for esterification and transesterification / M.I. Siling, T.N. Laricheva // *Russian Chemical Reviews*. – 1996. – Vol. 65. – № 3. – P. 279-286.
50. Zhou, Y. Poly(butylene terephthalate)/Glycerol-based Vitrimers via Solid-State Polymerization / Y. Zhou, J.G.P. Goossens, R.P. Sijbesma, J.P.A. Heuts // *Macromolecules*. – 2017. – Vol. 50. – № 17. – P. 6742-6751.
51. Solid state polymerization / eds. C.D. Papaspyrides, S.N. Vouyiouka. – Hoboken, N.J: Wiley, 2009. – 294 p.
52. Steinborn-Rogulska, I. ChemInform Abstract: Solid-State Polycondensation (SSP) as a Method to Obtain High Molecular Weight Polymers. Part I. Parameters Influencing the SSP Process / I. Steinborn-Rogulska, G. Rokicki // *ChemInform*. – 2015. – Vol. 46. – № 34. – P. 3-13.
53. Wittbecker, E.L. Interfacial polycondensation. I. / E.L. Wittbecker, P.W. Morgan // *Journal of Polymer Science*. – 1959. – Vol. 40. – № 137. – P. 289-297.
54. Carraher, E.Ch.Jr. Carraher's Polymer Chemistry, Tenth Edition / E.Ch.Jr. Carraher. – CRC Press, 2017. – 816 p.
55. Giol, E.D. Single-step solution polymerization of poly(alkylene terephthalate): synthesis parameters and polymer characterization / E.D. Giol, N. Van Den Brande, B. Van Mele, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel // *Polymer International*. – 2018. – Vol. 67. – № 3. – P. 292-300.
56. Bosnyak, C.P. Relations between structure and properties in bisphenol A polyester carbonates / C.P. Bosnyak, I.W. Parsons, J.N. Hay, R.N. Haward // *Polymer*. – 1980. – Vol. 21. – № 12. – P. 1448-1456.
57. Moore, J.A. Polymerization of furandicarbonyl chloride with bisphenol A poly(2,5-furandiylcarbonyloxy-1,4-phenylenedimethylmethylene-1,4-phenyleneoxycarbonyl) / J.A. Moore, J.E. Kelly // *Polymer*. – 1979. – Vol. 20. – № 5. – P. 627-628.

58. Morgan, P.W. Interfacial polycondensation. II. Fundamentals of polymer formation at liquid interfaces / P.W. Morgan, S.L. Kwolek // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1996. – Vol. 34. – № 4. – P. 531-559.
59. Wang, C. Study on the kinetics of interfacial polycondensation for polyarylate / C. Wang, D. Wang, W. Chiu, L. Chen // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. – 1997. – Vol. 248. – № 1. – P. 123-137.
60. Wang, D.-C. Synthesis of polyarylate through interfacial polycondensation by use of glycolyzed products of poly(ethylene terephthalate) glycolysis with bisphenol-a / D.-C. Wang, C.-Y. Wang, W.-Y. Chiu, L.-W. Chen // *Journal of Polymer Research*. – 1997. – Vol. 4. – № 1. – P. 9-16.
61. Musyanovych, A. Synthesis of Poly(butylcyanoacrylate) Nanocapsules by Interfacial Polymerization in Miniemulsions for the Delivery of DNA Molecules / A. Musyanovych, K. Landfester // *Surface and Interfacial Forces – From Fundamentals to Applications* / eds. G.K. Auernhammer, H.-J. Butt, D. Vollmer. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. – P. 120-127.
62. Alkskas, I.A. Synthesis and characterization of new unsaturated polyesters containing cyclopentapyrazoline moiety in the main chain / I.A. Alkskas, B.A. El-gnidi, F. Azam // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – Vol. 115. – № 6. – P. 3727-3736.
63. Патент N 203890 СССР, МПК C08G 64/08 (1995.01). Способ получения поликарбонатов : N 1090614/23-5 : заявл. 07.07.1966 : опубл. 09.10.1967 / Колесников Г.С., Микитаев А.К., Сальман Т.С., Смирнова О.В. – 2 с.
64. Патент N 2 132 339 РФ, МПК C08G 64/20 (2006.01), C08G 64/40 (2006.01). Способ получения поликарбоната : N 98122385/04 : заявл. 17.12.1998 : опубл. 27.06.1999 / Е.А. Рябов, В.В. Америк, В.Е. Гулевский, М.Н. Лавриненко, И.Ш. Михлина, А.А. Серебрякова. – 8 с.
65. Decker, C. UV-radiation curing chemistry / C. Decker // *Pigment & Resin Technology*. – 2001. – Vol. 30. – № 5. – P. 278-286.

66. Carroll, G.T. Photogeneration of gelatinous networks from pre-existing polymers / G.T. Carroll, L. Devon Triplett, A. Moscatelli, J.T. Koberstein, N.J. Turro // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – Vol. 122. – № 1. – P. 168-174.
67. Kósa, C. Photochemically cross-linked poly(ϵ -caprolactone) with accelerated hydrolytic degradation / C. Kósa, M. Sedlačík, A. Fiedlerová, Š. Chmela, K. Borská, J. Mosnáček // *European Polymer Journal*. – 2015. – Vol. 68. – P. 601-608.
68. Radiation Curing: Science and Technology. Radiation Curing / ed. S.P. Pappas. – Boston, MA: Springer US, 1992.
69. Wang, S. Photo-crosslinked poly(ϵ -caprolactone fumarate) networks: Roles of crystallinity and crosslinking density in determining mechanical properties / S. Wang, M.J. Yaszemski, J.A. Gruetzmacher, L. Lu // *Polymer*. – 2008. – Vol. 49. – № 26. – P. 5692-5699.
70. Mosnáček, J. Photochemically promoted degradation of poly(ϵ -caprolactone) film / J. Mosnáček, K. Borská, M. Danko, I. Janigová // *Materials Chemistry and Physics*. – 2013. – Vol. 140. – № 1. – P. 191-199.
71. Taormina, G. 3D printing processes for photocurable polymeric materials: technologies, materials, and future trends / G. Taormina, C. Sciancalepore, M. Messori, F. Bondioli // *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*. – 2018. – Vol. 16. – № 3. – P. 151-160.
72. Dawes, K. The Effects of Electron Beam and γ -Irradiation on Polymeric Materials / K. Dawes, L.C. Glover, D.A. Vroom // *Physical Properties of Polymers Handbook* / ed. J.E. Mark. – New York, NY: Springer New York, 2007. – P. 867-887.
73. Wypych, G. Principles of degradation by γ -radiation / G. Wypych // *PVC Degradation and Stabilization*. – Elsevier, 2015. – P. 205-213.
74. Porubská, M. The effect of electron beam irradiation on properties of virgin and glass fiber-reinforced polyamide 6 / M. Porubská, I. Janigová, K. Jomová, I. Chodák // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2014. – Vol. 102. – P. 159-166.
75. Sengupta, R. Electron beam irradiated polyamide-6,6 films—I: characterization by wide angle X-ray scattering and infrared spectroscopy / R. Sengupta, V.K. Tikku, A.K.

Somani, T.K. Chaki, A.K. Bhowmick // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2005. – Vol. 72. – № 5. – P. 625-633.

76. Jeun, J.-P. Effects of electron beam irradiation on polyamide 12 with fiberglass reinforcement / J.-P. Jeun, B.-S. Shin, H.-B. Kim, Y.-C. Nho, P.-H. Kang, A. D'Amore, D. Acierno, L. Grassia // *V International conference on times of polymers (top) and composites*. – Ischia (Italy), 2010. – P. 281-283.

77. Manas, D. The Effect of Irradiation on Mechanical and Thermal Properties of Selected Types of Polymers / D. Manas, M. Ovsik, A. Mizera, M. Manas, L. Hylova, M. Bednarik, M. Stanek // *Polymers*. – 2018. – Vol. 10. – № 2. – P. 158.

78. Pramanik, N.K. Modification of nylon 66 by electron beam irradiation for improved properties and superior performances / N.K. Pramanik, R.S. Haldar, Y.K. Bhardwaj, S. Sabharwal, U.K. Niyogi, R.K. Khandal // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – Vol. 122. – № 1. – P. 193-202.

79. Feulner, R. The effects of e-beam irradiation induced cross linking on the friction and wear of polyamide 66 in sliding contact / R. Feulner, Z. Brocka, A. Seefried, M.O. Kobes, G. Hülner, T.A. Osswald // *Wear*. – 2010. – Vol. 268. – № 7-8. – P. 905-910.

80. Bradler, P.R. Characterization of Irradiation Crosslinked Polyamides for Solar Thermal Applications—Basic Thermo-Analytical and Mechanical Properties / P.R. Bradler, J. Fischer, G.M. Wallner, R.W. Lang // *Polymers*. – 2018. – Vol. 10. – № 9. – P. 969.

81. Dadbin, S. Electron beam induced crosslinking of nylon 6 with and without the presence of TAC / S. Dadbin, M. Frounchi, D. Goudarzi // *Polymer Degradation and Stability*. – 2005. – Vol. 89. – № 3. – P. 436-441.

82. Charlesby, A. Analysis of the solubility behaviour of irradiated polyethylene and other polymers / A. Charlesby, S.H. Pinner // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1959. – Vol. 249. – № 1258. – P. 367-386.

83. Burillo, G. Electron beam irradiated polyamide-6 at different temperatures / G. Burillo, E. Adem, E. Muñoz, M. Vásquez // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2013. – Vol. 84. – P. 140-144.

84. Иржак, В.И. Сетчатые полимеры: Синтез, структура, свойства. Сетчатые полимеры / В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопов. – Москва: Наука, 1979. – 248 с.
85. Sengupta, R. Electron beam irradiated polyamide-6,6 films—II: mechanical and dynamic mechanical properties and water absorption behavior / R. Sengupta, V.K. Tikku, A.K. Somani, T.K. Chaki, A.K. Bhowmick // Radiation Physics and Chemistry. – 2005. – Vol. 72. – № 6. – P. 751-757.
86. Праведников, А.Н. О механизме сшивания полимерных цепей под действием у-излучения : Вторая Международная конференция Организации объединенных наций по применению атомной энергии в мирных целях / А.Н. Праведников, Ин Шэн-кан, С.С. Медведев. – Женева: б. и., 1958. – 9 с.
87. Князев, В.К. Облученный полиэтилен в технике / В.К. Князев, Н.А. Сидоров. – Москва: Химия, 1974. – 373 с.
88. Salimov, R.A. D.C. high power electron accelerators of ELV-series: status, development, applications / R.A. Salimov, V.G. Cherepkov, J.I. Golubenko, G.S. Krainov, B.M. Korabelnikov, S.A. Kuznetsov, N.K. Kuksanov, A.B. Malinin, P.I. Nemytov, S.E. Petrov, V.V. Prudnikov, S.N. Fadeev, M.E. Veis // Radiation Physics and Chemistry. – 2000. – Vol. 57. – № 3-6. – P. 661-665.
89. Бублей, А.В. Усовершенствованный промышленный ускоритель электронов для облучения кабельной изоляции / А.В. Бублей, М.Э. Вейс, Н.К. Куksанов, В.Е. Долгополов, А.В. Лаврухин, П.И. Немытов, Р.А. Салимов, В.И. Громов, В.Г. Ванькин, А.И. Ройх, С.П. Лыщиков, М.Н. Степанов // Кабели И Провода. – 2004. – № 4 (287). – С. 16-19.
90. Ohtsuka, M. Comparison of effects of ultraviolet and ^{60}Co gamma ray irradiation on nylon 6 mono-filaments / M. Ohtsuka, Y. Suzuki, T. Sakai, A.N. Netravali // Fibers and Polymers. – 2004. – Vol. 5. – № 3. – P. 225-229.
91. Flory, P.J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling / P.J. Flory, J. Rehner // The Journal of Chemical Physics. – 1943. – Vol. 11. – № 11. – P. 521-526.

92. Dzulkipli, A.I. Rubber-Solvent Interaction Parameter ($\chi_{1,2}$) of NR/SBR Rubber Blend Solution in Determination of Crosslink Concentration for Vulcanized Rubber Blend / A.I. Dzulkipli, C.M.S. Said, C.C. Han, A.F. Mohd // *Advanced Materials Research*. – 2015. – Vol. 1134. – P. 75-81.
93. Orwoll, R.A. Polymer–Solvent Interaction Parameter χ / R.A. Orwoll, P.A. Arnold // *Physical Properties of Polymers Handbook* / ed. J.E. Mark. – New York, NY: Springer New York, 2007. – P. 233-257.
94. Nistane, J. Estimation of the Flory-Huggins interaction parameter of polymer-solvent mixtures using machine learning / J. Nistane, L. Chen, Y. Lee, R. Lively, R. Ramprasad // *MRS Communications*. – 2022. – Vol. 12. – № 6. – P. 1096-1102.
95. Valentín, J.L. Uncertainties in the Determination of Cross-Link Density by Equilibrium Swelling Experiments in Natural Rubber / J.L. Valentín, J. Carretero-González, I. Mora-Barrantes, W. Chassé, K. Saalwächter // *Macromolecules*. – 2008. – Vol. 41. – № 13. – P. 4717-4729.
96. Rivlin, R.S. Large Elastic Deformations of Isotropic Materials / R.S. Rivlin // *Collected Papers of R.S. Rivlin* / eds. G.I. Barenblatt, D.D. Joseph. – New York, NY: Springer New York, 1997. – P. 90-108.
97. Mooney, M. A Theory of Large Elastic Deformation / M. Mooney // *Journal of Applied Physics*. – 1940. – Vol. 11. – № 9. – P. 582-592.
98. Sekkar, V. Comparison between crosslink densities derived from stress–strain data and theoretically data evaluated through the α -model approach for a polyurethane network system based on hydroxyl terminated polybutadiene and isophorone-diisocyanate / V. Sekkar // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – Vol. 117. – № 2. – P. 920-925.
99. Zang, Y.-H. Determination of crosslinking density of polymer networks by mechanical data in simple extension and by swelling degree at equilibrium / Y.-H. Zang, R. Muller, D. Froelich // *Polymer*. – 1989. – Vol. 30. – № 11. – P. 2060-2062.
100. Hiranobe, C.T. Cross-Linked Density Determination of Natural Rubber Compounds by Different Analytical Techniques / C.T. Hiranobe, G.D. Ribeiro, G.B.

Torres, E.A.P.D. Reis, F.C. Cabrera, A.E. Job, L.L. Paim, R.J.D. Santos // *Materials Research*. – 2021. – Vol. 24. – № suppl 1. – P. e20210041.

101. Xia, Z. Determination of crosslinking density of hydrogels prepared from microcrystalline cellulose / Z. Xia, M. Patchan, J. Maranchi, J. Elisseeff, M. Trexler // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – Vol. 127. – № 6. – P. 4537-4541.

102. Hagen, R. Effects of the type of crosslink on viscoelastic properties of natural rubber / R. Hagen, L. Salmén, B. Stenberg // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1996. – Vol. 34. – № 12. – P. 1997-2006.

103. Kulshrestha, A.S. Glycerol Copolyesters: Control of Branching and Molecular Weight Using a Lipase Catalyst / A.S. Kulshrestha, W. Gao, R.A. Gross // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38. – № 8. – P. 3193-3204.

104. Wyatt, V.T. Degree of Branching in Hyperbranched Poly(glycerol-co-diacid)s Synthesized in Toluene / V.T. Wyatt, G.D. Strahan // *Polymers*. – 2012. – Vol. 4. – № 1. – P. 396-407.

105. Nie, S. Correlation between Macroscopic Elasticity and Chain Dynamics of Natural Rubber during Vulcanization as Determined by a Unique Rheo-NMR Combination / S. Nie, K.-F. Ratzsch, S.L. Grage, J. Keller, A.S. Ulrich, J. Lacayo-Pineda, M. Wilhelm // *Macromolecules*. – 2021. – Vol. 54. – № 13. – P. 6090-6100.

106. Chae, Y.K. A simple NMR method to measure crosslink density of natural rubber composite / Y.K. Chae, W.Y. Kang, J.-H. Jang, S.-S. Choi // *Polymer Testing*. – 2010. – Vol. 29. – № 8. – P. 953-957.

107. Whittaker, A.K. NMR Studies of Cross linked Polymers / A.K. Whittaker // *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. – Elsevier, 1997. – Vol. 34. – P. 105-183.

108. Fei, Z. Influence of Carbon Black on Crosslink Density of Natural Rubber / Z. Fei, C. Long, P. Qingyan, Z. Shugao // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. – 2012. – Vol. 51. – № 6. – P. 1208-1217.

109. Tinker, A.J. Crosslink Distribution and Interfacial Adhesion in Vulcanized Blends of NR and NBR / A.J. Tinker // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1990. – Vol. 63. – № 4. – P. 503-515.

110. Loadman, M.J.R. The Application of Swollen-State CW-1H NMR Spectroscopy to the Estimation of the Extent of Crosslinking in Vulcanized Polymer Blends / M.J.R. Loadman, A.J. Tinker // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1989. – Vol. 62. – № 2. – P. 234-245.
111. Tinker, A.J. Distribution of Crosslinks in Vulcanized Blends / A.J. Tinker // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1995. – Vol. 68. – № 3. – P. 461-480.
112. Tinker, A.J. Measurement of crosslink density in vulcanized blends / A.J. Tinker // *Blends of Natural Rubber* / eds. A.J. Tinker, K.P. Jones. – Dordrecht: Springer Netherlands, 1998. – P. 8-20.
113. Brown, P.S. Applications of FT-NMR to Crosslink Density Determinations in Natural Rubber Blend Vulcanizates / P.S. Brown, M. John, R. Loadman, A.J. Tinker // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1992. – Vol. 65. – № 4. – P. 744-760.
114. Shershnev, V.A. Regulating the degree of cross-linking in phases of elastomer blends on the basis of polyisoprene and polybutadiene / V.A. Shershnev, I.K. Shundrina, V.D. Yulovskaya, I.A. Vasilenko // *Regulating the degree of cross-linking in phases of elastomer blends on the basis of polyisoprene and polybutadiene*. – 1993. – Vol. 35. – № 10. – P. 1428-1431.
115. Folland, R. Pulsed n.m.r. of cis-polyisoprene: 2 / R. Folland, A. Charlesby // *Polymer*. – 1979. – Vol. 20. – № 2. – P. 211-214.
116. Harrison, D.J.P. Techniques for the analysis of crosslinked polymers / D.J.P. Harrison, W.R. Yates, J.F. Johnson // *Journal of Macromolecular Science, Part C*. – 1985. – Vol. 25. – № 4. – P. 481-549.
117. Munie, G.C. NMR relaxation study of crosslinked *cis* -1,4-polybutadiene / G.C. Munie, J. Jonas, T.J. Rowland // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1980. – Vol. 18. – № 3. – P. 1061-1070.
118. McCall, D.W. Nuclear magnetic resonance studies of molecular relaxation mechanisms in polymers / D.W. McCall // *Accounts of Chemical Research*. – 1971. – Vol. 4. – № 6. – P. 223-232.

119. Litvinov, V.M. Analysis of Network Structure of UV-Cured Acrylates by ¹H NMR Relaxation, ¹³C NMR Spectroscopy, and Dynamic Mechanical Experiments / V.M. Litvinov, A.A. Dias // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34. – № 12. – P. 4051-4060.
120. Xue, Y. Semiquantitative FTIR Analysis of the Crosslinking Density of Poly(ester amide)-Based Thermoset Elastomers / Y. Xue, A. Patel, V. Sant, S. Sant // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2016. – Vol. 301. – № 3. – P. 296-305.
121. Banks, L. The glass transition temperatures of highly crosslinked networks: Cured epoxy resins / L. Banks, B. Ellis // *Polymer*. – 1982. – Vol. 23. – № 10. – P. 1466-1472.
122. Whittaker, A.K. NMR Studies of Cross linked Polymers / A.K. Whittaker // *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. – Elsevier, 1997. – Vol. 34. – P. 105-183.
123. Bandzierz, K. Influence of Network Structure on Glass Transition Temperature of Elastomers / K. Bandzierz, L. Reuvekamp, J. Dryzek, W. Dierkes, A. Blume, D. Bielski // *Materials*. – 2016. – Vol. 9. – № 7. – P. 607.
124. Fox, T.G. Influence of molecular weight and degree of crosslinking on the specific volume and glass temperature of polymers / T.G. Fox, S. Loshaek // *Journal of Polymer Science*. – 1955. – Vol. 15. – № 80. – P. 371-390.
125. Honiball, D. A nucleation theory for the anomalous freezing point depression of solvents in swollen rubber gels / D. Honiball, M.G. Huson, W.J. McGill // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1988. – Vol. 26. – № 12. – P. 2413-2431.
126. Valentín, J.L. Solvent Freezing Point Depression as a New Tool to Evaluate Rubber Compound Properties / J.L. Valentín, M.A. López-Manchado, A. Rodríguez-Díaz, Á. Marcos-Fernández, L. González Hernández. – 2005. – Vol. 58. – № 10. – P. 503.
127. Bandzierz, K.S. Effect of electron beam irradiation on structure and properties of styrene-butadiene rubber / K.S. Bandzierz, L.A.E.M. Reuvekamp, G. Przybytniak, W.K. Dierkes, A. Blume, D.M. Bieliński // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2018. – Vol. 149. – P. 14-25.
128. Патент N 1 157 421 СССР, МПК G01N 23/00 (2006.01). Способ определения степени сшивки молекул полимеров : N 3650204 : заявл. 11.10.1983 : опубл. 23.05.1985 / И.И. Злотников, И.Г. Мельников – 7 с.

129. Патент N 396599 СССР, МПК G01N 21/64 (2006.01). Способ определения степени сшивания молекул полимерного материала : N 1732624/25-28 : заявл. 31.12.1971 : опубл. 29.08.1973 / Котт Ю.М., Ляхов Ю.В., Пешков И.Б. – 2 с.
130. Патент N 676074 СССР, G01N 33/44 (2006.01), G01N 9/24 (2006.01). Способ определения степени сшивки молекул полимера : N 2528840 : заявл. 21.09.1977 : опубл. 25.02.1980 / А.И. Свириденко, О.В. Холодилов. – 3 с.
131. Garbarczyk, M. A novel approach to the determination of the crosslink density in rubber materials with the dipolar correlation effect in low magnetic fields / M. Garbarczyk, F. Grinberg, N. Nestle, W. Kuhn // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2001. – Vol. 39. – № 18. – P. 2207-2216.
132. Mok, K.L. Characterisation of Crosslinks in Vulcanised Rubbers: From Simple to Advanced Techniques / K.L. Mok, A.H. Eng. – 2018. – Vol. 20. – P. 118-127.
133. Holt, W.L. Change of Volume of Rubber on Stretching: Effects of Time, Elongation, and Temperature / W.L. Holt, A.T. McPherson // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1937. – Vol. 10. – № 3. – P. 412-431.
134. Wood, L.A. Crystallization of Unvulcanized Rubber at Different Temperatures / L.A. Wood, N. Bekkedahl // *Journal of Applied Physics*. – 1946. – Vol. 17. – № 5. – P. 362-375.
135. Bekkedahl, N. Crystallization of Vulcanized Rubber / N. Bekkedahl, L.A. Wood // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1941. – Vol. 14. – № 2. – P. 347-355.
136. Bekkedahl, N. Influence of the Temperature of Crystallization on the Melting of Crystalline Rubber / N. Bekkedahl, L.A. Wood // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1941. – Vol. 14. – № 3. – P. 544-545.
137. Bekkedahl, N. Forms of Rubber as Indicated by Temperature-Volume Relationship / N. Bekkedahl // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1935. – Vol. 8. – № 1. – P. 5-22.
138. Bekkedahl, N. Volume dilatometry / N. Bekkedahl // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. – 1949. – Vol. 43. – № 2. – P. 145.
139. Buchdahl, R. Crystallization kinetics and mechanical properties of polyethylene / R. Buchdahl, R.L. Miller, S. Newman // *Journal of Polymer Science*. – 1959. – Vol. 36. – № 130. – P. 215-231.

140. Mandelkern, L. Crystallization Kinetics in High Polymers. II. Polymer-Diluent Mixtures / L. Mandelkern // *Journal of Applied Physics*. – 1955. – Vol. 26. – № 4. – P. 443-451.
141. Treloar, L.R.G. Crystallization Phenomena in Raw Rubber / L.R.G. Treloar // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1942. – Vol. 15. – № 2. – P. 251-264.
142. Mandelkern, L. Crystallization Kinetics in High Polymers. I. Bulk Polymers / L. Mandelkern, F.A. Quinn, P.J. Flory // *Journal of Applied Physics*. – 1954. – Vol. 25. – № 7. – P. 830-839.
143. Griffith, J.H. Crystallization kinetics of isotactic polypropylene / J.H. Griffith, B.G. Rånby // *Journal of Polymer Science*. – 1959. – Vol. 38. – № 133. – P. 107-116.
144. Fanfoni, M. The Johnson-Mehl- Avrami-Kohnogorov model: A brief review / M. Fanfoni, M. Tomellini // *Il Nuovo Cimento D*. – 1998. – Vol. 20. – № 7-8. – P. 1171-1182.
145. Volmer, M. Kinetics of Phase Formation (Kinetik der Phasenbildung). Vol. 4 / M. Volmer. – Dresden, Germany: T. Steinkopff, 1939.
146. Ueberreiter, K. Kinetics of crystallization of some fractions of polyethylene succinate / K. Ueberreiter, G. Kanig, A.S. Brenner // *Journal of Polymer Science*. – 1955. – Vol. 16. – № 81. – P. 53-62.
147. Takayanagi, M. Growth rate and structure of spherulite in fractionated poly(ethylene adipate) / M. Takayanagi, T. Yamashita // *Journal of Polymer Science*. – 1956. – Vol. 22. – № 102. – P. 552-555.
148. Cobbs, W.H. Crystallization of polyethylene terephthalate / W.H. Cobbs, R.L. Burton // *Journal of Polymer Science*. – 1953. – Vol. 10. – № 3. – P. 275-290.
149. Hoshino, S. Crystallization kinetics of polypropylene fractions / S. Hoshino, E. Meinecke, J. Powers, R.S. Stein, S. Newman // *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. – 1965. – Vol. 3. – № 9. – P. 3041-3065.
150. Liang, C.Y. Infrared spectra of high polymers / C.Y. Liang, S. Krimm // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1959. – Vol. 3. – № 1-6. – P. 554-574.

151. Burton, R.L. On following rapid crystallization in polymers by infrared absorption / R.L. Burton, W.H. Cobbs, V.C. Haskell // *Journal of Polymer Science*. – 1951. – Vol. 7. – № 5. – P. 569-570.
152. Menzheres, G.Ya. IR spectra and structure of polybutylene terephthalate / G.Ya. Menzheres, E.G. Moisy, R. Miks // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 1984. – Vol. 20. – № 2. – P. 222-226.
153. Stambaugh, B.D. Infrared studies of the alpha crystal phase of poly(tetramethylene terephthalate) / B.D. Stambaugh, J.L. Koenig, J.B. Lando // *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. – 1977. – Vol. 15. – № 5. – P. 299-303.
154. Stambaugh, B. Infrared studies of the reversible stress-induced crystal-crystal phase transition of poly(tetramethylene terephthalate) / B. Stambaugh, J.B. Lando, J.L. Koenig // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. – 1979. – Vol. 17. – № 6. – P. 1063-1071.
155. Reding, F.P. An Infrared Study of the Crystallization of Polyethylene / F.P. Reding, A. Brown // *Journal of Applied Physics*. – 1954. – Vol. 25. – № 7. – P. 848-850.
156. Zhang, J. Structural Changes and Crystallization Dynamics of Poly(L-lactide) during the Cold-Crystallization Process Investigated by Infrared and Two-Dimensional Infrared Correlation Spectroscopy / J. Zhang, H. Tsuji, I. Noda, Y. Ozaki // *Macromolecules*. – 2004. – Vol. 37. – № 17. – P. 6433-6439.
157. Hawkins, S.W. Light transmission and the formation and decay of spherulites in polythene / S.W. Hawkins, R.B. Richards // *Journal of Polymer Science*. – 1949. – Vol. 4. – № 4. – P. 515-522.
158. Heber, I. Die sekundäre Keimbildung bei polyäthylen-sphärolithen / I. Heber // *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. – 1964. – Vol. 2. – № 3. – P. 1291-1299.
159. Stein, R.S. Microscopic measurements of spherulite growth rates / R.S. Stein, J. Powers // *Journal of Polymer Science*. – 1962. – Vol. 56. – № 163.
160. Flory, P.J. Mechanism of crystallization in polymers / P.J. Flory, A.D. McIntyre // *Journal of Polymer Science*. – 1955. – Vol. 18. – № 90. – P. 592-594.

161. Takayanagi, M. Growth rate and structure of spherulite in fractionated poly(ethylene adipate) / M. Takayanagi, T. Yamashita // *Journal of Polymer Science*. – 1956. – Vol. 22. – № 102. – P. 552-555.
162. Marker, L. Kinetics of crystallization of isotactic polypropylene between 120 and 160 ° C. / L. Marker, P.M. Hay, G.P. Tilley, R.M. Early, O.J. Sweeting // *Journal of Polymer Science*. – 1959. – Vol. 38. – № 133. – P. 33-43.
163. Sharples, A. The formation of nuclei in crystallizing polymers / A. Sharples // *Polymer*. – 1962. – Vol. 3. – P. 250-252.
164. Long, Y. Kinetics of polymer crystallisation / Y. Long, R.A. Shanks, Z.H. Stachurski // *Progress in Polymer Science*. – 1995. – Vol. 20. – № 4. – P. 651-701.
165. Stein, R.S. Microscopic measurements of spherulite growth rates / R.S. Stein, J. Powers // *Journal of Polymer Science*. – 1962. – Vol. 56. – № 163.
166. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei / M. Avrami // *The Journal of Chemical Physics*. – 1940. – Vol. 8. – № 2. – P. 212-224.
167. Chew, S. The crystallization kinetics of polyethylene under isothermal and non-isothermal conditions / S. Chew, J.R. Griffiths, Z.H. Stachurski // *Polymer*. – 1989. – Vol. 30. – № 5. – P. 874-881.
168. Burnett, B.B. Kinetics of Spherulite Growth in High Polymers / B.B. Burnett, W.F. McDevit // *Journal of Applied Physics*. – 1957. – Vol. 28. – № 10. – P. 1101-1105.
169. Price, F.P. The Development of Crystallinity in Polychlorotrifluoroethylene / F.P. Price // *Journal of the American Chemical Society*. – 1952. – Vol. 74. – № 2. – P. 311-318.
170. Flory, P.J. Mechanism of crystallization in polymers / P.J. Flory, A.D. McIntyre // *Journal of Polymer Science*. – 1955. – Vol. 18. – № 90. – P. 592-594.
171. *Fast Scanning Calorimetry* / eds. C. Schick, V. Mathot. – Cham: Springer International Publishing, 2016.
172. Platzer, N. Encyclopedia of polymer science and engineering / N. Platzer // *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. – 1987. – Vol. 26. – P. 169-170.

173. Fortunato, A. DSC: history, instruments and devices / A. Fortunato // *Drug-Biomembrane Interaction Studies*. – Elsevier, 2013. – DSC. – P. 169-212.
174. Schick, C. Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers / C. Schick // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2009. – Vol. 395. – № 6. – P. 1589-1611.
175. Kong, Y. The measurement of the crystallinity of polymers by DSC / Y. Kong, J.N. Hay // *Polymer*. – 2002. – Vol. 43. – № 14. – P. 3873-3878.
176. Fulchiron, R. Analysis of the pressure effect on the crystallization kinetics of polypropylene: dilatometric measurements and thermal gradient modeling / R. Fulchiron, E. Koscher, G. Poutot, D. Delaunay, G. Régnier // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. – 2001. – Vol. 40. – № 3-4. – P. 297-314.
177. Fosse, C. Determination of the equilibrium enthalpy of melting of two-phase semicrystalline polymers by fast scanning calorimetry / C. Fosse, A. Bourdet, E. Ernault, A. Esposito, N. Delpouve, L. Delbreilh, S. Thiyagarajan, R.J.I. Knoop, E. Dargent // *Thermochimica Acta*. – 2019. – Vol. 677. – P. 67-78.
178. Lorenzo, A.T. DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems / A.T. Lorenzo, M.L. Arnal, J. Albuérne, A.J. Müller // *Polymer Testing*. – 2007. – Vol. 26. – № 2. – P. 222-231.
179. Zhuravlev, E. Kinetics of nucleation and crystallization in poly(ϵ -caprolactone) (PCL) / E. Zhuravlev, J.W.P. Schmelzer, B. Wunderlich, C. Schick // *Polymer*. – 2011. – Vol. 52. – № 9. – P. 1983-1997.
180. Rybník'ř, F. Mechanism of secondary crystallization in polymers / F. Rybník'ř // *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. – 1963. – Vol. 1. – № 6. – P. 2031-2038.
181. Plummer, C.J.G. The crystallization kinetics of polyamide-12 / C.J.G. Plummer, J.-E. Zanetto, P.-E. Bourban, J.-A.E. Månson // *Colloid & Polymer Science*. – 2001. – Vol. 279. – № 4. – P. 312-322.

182. Madbouly, S.A. Isothermal crystallization kinetics in binary miscible blend of poly(ϵ -caprolactone)/tetramethyl polycarbonate / S.A. Madbouly // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Vol. 103. – № 5. – P. 3307-3315.
183. Apiwanthanakorn, N. Non-isothermal melt-crystallization kinetics of poly(trimethylene terephthalate) / N. Apiwanthanakorn, P. Supaphol, M. Nithitanakul // *Polymer Testing*. – 2004. – Vol. 23. – № 7. – P. 817-826.
184. Zhao, M. Crystallization Kinetics of Polyamide 12 during Selective Laser Sintering / M. Zhao, K. Wudy, D. Drummer // *Polymers*. – 2018. – Vol. 10. – № 2. – P. 168.
185. Canova, C. Modified method for obtaining the critical cooling rate for vitrification of polymers / C. Canova, B.D.M. Carvalho // *Materials Research*. – 2007. – Vol. 10. – № 4. – P. 449-452.
186. Lambrigger, M. Polymer crystallization kinetics, master quotients, master curves and Nakamura-Ozawa-equations of iPP and PTFE / M. Lambrigger // *Polymer Engineering & Science*. – 2004. – Vol. 44. – № 12. – P. 2194-2202.
187. Nakamura, K. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic condition / K. Nakamura, K. Katayama, T. Amano // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1973. – Vol. 17. – № 4. – P. 1031-1041.
188. Ozawa, T. Kinetics of non-isothermal crystallization / T. Ozawa // *Polymer*. – 1971. – Vol. 12. – № 3. – P. 150-158.
189. Wellen, R.M.R. Nonisothermal cold crystallization of poly(ethylene terephthalate) / R.M.R. Wellen, E. Canedo, M.S. Rabello // *Journal of Materials Research*. – 2011. – Vol. 26. – № 9. – P. 1107-1115.
190. Vyazovkin, S. Estimating the activation energy for non-isothermal crystallization of polymer melts / S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2003. – Vol. 72. – № 2. – P. 681-686.
191. Apiwanthanakorn, N. Non-isothermal melt-crystallization kinetics of poly(trimethylene terephthalate) / N. Apiwanthanakorn, P. Supaphol, M. Nithitanakul // *Polymer Testing*. – 2004. – Vol. 23. – № 7. – P. 817-826.
192. Franco, L. Crystallization kinetics of poly(hexamethylene succinate) / L. Franco, J. Puiggali // *European Polymer Journal*. – 2003. – Vol. 39. – № 8. – P. 1575-1583.

193. Chan, T.W. Quiescent polymer crystallization: Modelling and measurements / T.W. Chan, A.I. Isayev // *Polymer Engineering & Science*. – 1994. – Vol. 34. – № 6. – P. 461-471.
194. Apiwanthanakorn, N. Non-isothermal melt-crystallization kinetics of poly(trimethylene terephthalate) / N. Apiwanthanakorn, P. Supaphol, M. Nithitanakul // *Polymer Testing*. – 2004. – Vol. 23. – № 7. – P. 817-826.
195. L’Abee, R. Crystallization kinetics and crystalline morphology of poly(ϵ -caprolactone) in blends with grafted rubber particles / R. L’Abee, M. Van Duin, H. Goossens // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2010. – Vol. 48. – № 13. – P. 1438-1448.
196. Schawe, J.E.K. *Material Characterization by Fast Scanning Calorimetry: Practice and Applications* / J.E.K. Schawe, S. Pogatscher // *Fast Scanning Calorimetry* / eds. C. Schick, V. Mathot. – Cham: Springer International Publishing, 2016. – Material Characterization by Fast Scanning Calorimetry. – P. 3-80.
197. Adamovsky, S. Ultra-fast isothermal calorimetry using thin film sensors / S. Adamovsky, C. Schick // *Thermochimica Acta*. – 2004. – Vol. 415. – № 1-2. – P. 1-7.
198. Adamovsky, S.A. Scanning microcalorimetry at high cooling rate / S.A. Adamovsky, A.A. Minakov, C. Schick // *Thermochimica Acta*. – 2003. – Vol. 403. – № 1. – P. 55-63.
199. Minakov, A. High-speed dynamics of temperature distribution in ultrafast (up to 108 K/s) chip-nanocalorimeters, measured by infrared thermography of high resolution / A. Minakov, J. Morikawa, E. Zhuravlev, M. Ryu, A.W. Van Herwaarden, C. Schick // *Journal of Applied Physics*. – 2019. – Vol. 125. – № 5. – P. 054501.
200. Gradys, A. Kinetics of isothermal and non-isothermal crystallization of poly(vinylidene fluoride) by fast scanning calorimetry / A. Gradys, P. Sajkiewicz, E. Zhuravlev, C. Schick // *Polymer*. – 2016. – Vol. 82. – P. 40-48.
201. Papageorgiou, D.G. Kinetics of nucleation and crystallization in poly(butylene succinate) nanocomposites / D.G. Papageorgiou, E. Zhuravlev, G.Z. Papageorgiou, D. Bikiaris, K. Chrissafis, C. Schick // *Polymer*. – 2014. – Vol. 55. – № 26. – P. 6725-6734.

202. Stolte, I. Kinetics of the melt – Form II phase transition in isotactic random butene-1/ethylene copolymers / I. Stolte, R. Androsch // *Polymer*. – 2013. – Vol. 54. – № 26. – P. 7033-7040.
203. Rhoades, A.M. Crystallization kinetics of polyamide 66 at processing-relevant cooling conditions and high supercooling / A.M. Rhoades, J.L. Williams, R. Androsch // *Thermochimica Acta*. – 2015. – Vol. 603. – P. 103-109.
204. Nishida, K. Vitrification and crystallization of poly(butylene-2,6-naphthalate) / K. Nishida, E. Zhuravlev, B. Yang, C. Schick, Y. Shiraishi, T. Kanaya // *Thermochimica Acta*. – 2015. – Vol. 603. – P. 110-115.
205. Zhang, R. Nucleation and crystallization kinetics of polyamide 12 investigated by fast scanning calorimetry / R. Zhang, K. Jariyavidyanont, M. Du, E. Zhuravlev, C. Schick, R. Androsch // *Journal of Polymer Science*. – 2022. – Vol. 60. – № 5. – P. 842-855.
206. Zhuravlev, E. Experimental Test of Tammann's Nuclei Development Approach in Crystallization of Macromolecules / E. Zhuravlev, J.W.P. Schmelzer, A.S. Abyzov, V.M. Fokin, R. Androsch, C. Schick // *Crystal Growth & Design*. – 2015. – Vol. 15. – № 2. – P. 786-798.
207. Mollova, A. Effect of Supercooling on Crystallization of Polyamide 11 / A. Mollova, R. Androsch, D. Mileva, C. Schick, A. Benhamida // *Macromolecules*. – 2013. – Vol. 46. – № 3. – P. 828-835.
208. Zhuravlev, E. Kinetics of nucleation and crystallization in poly(ϵ -caprolactone) (PCL) / E. Zhuravlev, J.W.P. Schmelzer, B. Wunderlich, C. Schick // *Polymer*. – 2011. – Vol. 52. – № 9. – P. 1983-1997.
209. De Santis, F. Isothermal Nanocalorimetry of Isotactic Polypropylene / F. De Santis, S. Adamovsky, G. Titomanlio, C. Schick // *Macromolecules*. – 2007. – Vol. 40. – № 25. – P. 9026-9031.
210. Pyda, M. Melting and crystallization of poly(butylene terephthalate) by temperature-modulated and superfast calorimetry / M. Pyda, E. Nowak-Pyda, J. Heeg, H. Huth, A.A. Minakov, M.L. Di Lorenzo, C. Schick, B. Wunderlich // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2006. – Vol. 44. – № 9. – P. 1364-1377.

211. Androsch, R. Density of heterogeneous and homogeneous crystal nuclei in poly (butylene terephthalate) / R. Androsch, A.M. Rhoades, I. Stolte, C. Schick // *European Polymer Journal*. – 2015. – Vol. 66. – P. 180-189.
212. Schawe, J.E.K. Influence of processing conditions on polymer crystallization measured by fast scanning DSC / J.E.K. Schawe // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2014. – Vol. 116. – № 3. – P. 1165-1173.
213. Furushima, Y. Melting and recrystallization kinetics of poly(butylene terephthalate) / Y. Furushima, S. Kumazawa, H. Umetsu, A. Toda, E. Zhuravlev, C. Schick // *Polymer*. – 2017. – Vol. 109. – P. 307-314.
214. Jariyavidyanont, K. Crystal reorganization of poly (butylene terephthalate) / K. Jariyavidyanont, R. Androsch, C. Schick // *Polymer*. – 2017. – Vol. 124. – P. 274-283.
215. Melnikov, A.P. Re-exploring the double-melting behavior of semirigid-chain polymers with an in-situ combination of synchrotron nano-focus X-ray scattering and nanocalorimetry / A.P. Melnikov, M. Rosenthal, A.I. Rodygin, D. Doblaz, D.V. Anokhin, M. Burghammer, D.A. Ivanov // *European Polymer Journal*. – 2016. – Vol. 81. – P. 598-606.
216. Mileva, D. Temperature of Melting of the Mesophase of Isotactic Polypropylene / D. Mileva, R. Androsch, E. Zhuravlev, C. Schick // *Macromolecules*. – 2009. – Vol. 42. – № 19. – P. 7275-7278.
217. Furushima, Y. Method for Calculation of the Lamellar Thickness Distribution of Not-Reorganized Linear Polyethylene Using Fast Scanning Calorimetry in Heating / Y. Furushima, M. Nakada, M. Murakami, T. Yamane, A. Toda, C. Schick // *Macromolecules*. – 2015. – Vol. 48. – № 24. – P. 8831-8837.
218. Androsch, R. Solid-state reorganization, melting and melt-recrystallization of conformationally disordered crystals (α' -phase) of poly (l-lactic acid) / R. Androsch, E. Zhuravlev, C. Schick // *Polymer*. – 2014. – Vol. 55. – № 19. – P. 4932-4941.
219. Furushima, Y. Two crystal populations with different melting/reorganization kinetics of isothermally crystallized polyamide 6 / Y. Furushima, M. Nakada, K. Ishikiriya, A. Toda, R. Androsch, E. Zhuravlev, C. Schick // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2016. – Vol. 54. – № 20. – P. 2126-2138.

220. Furushima, Y. Crystallization, recrystallization, and melting of polymer crystals on heating and cooling examined with fast scanning calorimetry / Y. Furushima, C. Schick, A. Toda // *Polymer Crystallization*. – 2018. – Vol. 1. – № 2. – P. 1-10.
221. Di Lorenzo, M.L. Crystallization of Poly(ethylene terephthalate): A Review / M.L. Di Lorenzo // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16. – № 14. – P. 1975.
222. Zhang, R. Visualization of Polymer Crystallization by In Situ Combination of Atomic Force Microscopy and Fast Scanning Calorimetry / R. Zhang, E. Zhuravlev, R. Androsch, C. Schick // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11. – № 5. – P. 890.
223. Kipnusu, W.K. Homogeneous nucleation in polyamide 66, a two-stage process as revealed by combined nanocalorimetry and IR spectroscopy / W.K. Kipnusu, E. Zhuravlev, C. Schick, F. Kremer // *Colloid and Polymer Science*. – 2022. – Vol. 300. – № 11. – P. 1247-1255.
224. Kipnusu, W.K. The Initial Molecular Interactions in the Course of Enthalpy Relaxation and Nucleation in Polyethylene Terephthalate (PET) as Monitored by Combined Nanocalorimetry and FTIR Spectroscopy / W.K. Kipnusu, E. Zhuravlev, C. Schick, F. Kremer // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2023. – Vol. 224. – № 11. – P. 2200443.
225. Anton, A.M. Fingerprints of homogeneous nucleation and crystal growth in polyamide 66 as studied by combined infrared spectroscopy and fast scanning chip calorimetry / A.M. Anton, E. Zhuravlev, W. Kossack, R. Andrianov, C. Schick, F. Kremer // *Colloid and Polymer Science*. – 2020. – Vol. 298. – № 7. – P. 697-706.
226. Baeten, D. Combining Fast Scanning Chip Calorimetry with Structural and Morphological Characterization Techniques / D. Baeten, D. Cavallo, G. Portale, R. Androsch, V. Mathot, B. Goderis // *Fast Scanning Calorimetry* / eds. C. Schick, V. Mathot. – Cham: Springer International Publishing, 2016. – P. 327-359.
227. Statton, W.O. Rate of Recrystallization of Polyethylene Single Crystals / W.O. Statton // *Journal of Applied Physics*. – 1961. – Vol. 32. – № 11. – P. 2332-2334.
228. Stuart, H.A. Crystallization phenomena in high polymers / H.A. Stuart // *Pure and Applied Chemistry*. – 1962. – Vol. 5. – № 3-4. – P. 743-758.

229. Kolb, H.J. Dilatometric Studies of High Polymers. I. Second-Order Transition Temperature / H.J. Kolb, E.F. Izard // *Journal of Applied Physics*. – 1949. – Vol. 20. – № 6. – P. 564-571.
230. Magill, J.H. A new method for following rapid rates of crystallization I. Poly(hexamethylene adipamide) / J.H. Magill // *Polymer*. – 1961. – Vol. 2. – P. 221-233.
231. Price, F.P. Light Scattering from Crystallizing Polymers / F.P. Price // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1955. – Vol. 59. – № 2. – P. 191-192.
232. Khanna, Y.P. Rheological mechanism and overview of nucleated crystallization kinetics / Y.P. Khanna // *Macromolecules*. – 1993. – Vol. 26. – № 14. – P. 3639-3643.
233. Papageorgiou, D.G. Kinetics of nucleation and crystallization in poly(butylene succinate) nanocomposites / D.G. Papageorgiou, E. Zhuravlev, G.Z. Papageorgiou, D. Bikiaris, K. Chrissafis, C. Schick // *Polymer*. – 2014. – Vol. 55. – № 26. – P. 6725-6734.
234. Wurm, A. Crystallization and Homogeneous Nucleation Kinetics of Poly(ϵ -caprolactone) (PCL) with Different Molar Masses / A. Wurm, E. Zhuravlev, K. Eckstein, D. Jehnichen, D. Pospiech, R. Androsch, B. Wunderlich, C. Schick // *Macromolecules*. – 2012. – Vol. 45. – № 9. – P. 3816-3828.
235. Androsch, R. Interplay between the Relaxation of the Glass of Random L / D - Lactide Copolymers and Homogeneous Crystal Nucleation: Evidence for Segregation of Chain Defects / R. Androsch, C. Schick // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2016. – Vol. 120. – № 19. – P. 4522-4528.
236. Price, F.P. Spherulite growth rates in polyethylene crosslinked with high energy electrons / F.P. Price // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1960. – Vol. 64. – № 1. – P. 169-170.
237. Mandelkern, L. Fusion of Polymer Networks Formed from Linear Polyethylene: Effect of Intermolecular Order / L. Mandelkern, D.E. Roberts, J.C. Halpin, F.P. Price // *Journal of the American Chemical Society*. – 1960. – Vol. 82. – № 1. – P. 46-53.
238. Charlesby, A. Crystallinity changes in irradiated polyethylenes / A. Charlesby, L. Callaghan // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1958. – Vol. 4. – № 4. – P. 306-314.

239. Andrews, E.H. Microkinetics of lamellar crystallization in a long chain polymer / E.H. Andrews, P.J. Owen, A. Singh // Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences. – 1971. – Vol. 324. – № 1556. – P. 79-97.
240. Gornick, F. Effect of Noncrystallizable Components on the Crystallization Kinetics of Polymers / F. Gornick, L. Mandelkern // Journal of Applied Physics. – 1962. – Vol. 33. – № 3. – P. 907-913.
241. Бухина, М.Ф. Кристаллизация каучуков и резин / М.Ф. Бухина. – Москва: Химия, 1973. – 239 с.
242. Panagiotopoulos, C. Solid-State Polymerization as a Vitrimerization Tool Starting from Available Thermoplastics: The Effect of Reaction Temperature / C. Panagiotopoulos, A. Porfyris, D. Korres, S. Vouyiouka // Materials. – 2020. – Vol. 14. – № 1. – P. 9.
243. Марей, А.И. Прочность и надмолекулярная структура силоксановых эластомеров / А.И. Марей, Г.Т. Ткаченко, Г.Е. Новикова. – 1969. – Т. 11. – № 9. – С. 1900.
244. Бухина, М.Ф. Кристаллизация метилвинилсилоксановых каучуков и резин на их основе / М.Ф. Бухина, М.В. Воеводская, Б.П. Карандашов. – 1971. – Т. 13. – № 4. – С. 775-781.
245. Fulati, A. Influences of Crystallinity and Crosslinking Density on the Shape Recovery Force in Poly(ϵ -Caprolactone)-Based Shape-Memory Polymer Blends / A. Fulati, K. Uto, M. Ebara // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – № 21. – P. 4740.
246. Invernizzi, M. 4D printed thermally activated self-healing and shape memory polycaprolactone-based polymers / M. Invernizzi, S. Turri, M. Levi, R. Suriano // European Polymer Journal. – 2018. – Vol. 101. – P. 169-176.
247. Mukhametzyanov, T. Crystal Nucleation and Growth in Cross-Linked Poly(ϵ -caprolactone) (PCL) / T. Mukhametzyanov, J.W.P. Schmelzer, E. Yarko, A. Abdullin, M. Ziganshin, I. Sedov, C. Schick // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – № 21. – P. 3617.
248. Sedov, I. Influence of the Cross-Link Density on the Rate of Crystallization of Poly(ϵ -Caprolactone) / I. Sedov, T. Magsumov, A. Abdullin, E. Yarko, T.

- Mukhametzyanov, A. Klimovitsky, C. Schick // *Polymers*. – 2018. – Vol. 10. – № 8. – P. 902.
249. Abdullin, A. Influence of cross-link density on the non-isothermal crystallization kinetics of polybutylene terephthalate / A. Abdullin, T. Magsumov, A. Kusova, A. Sokolov, T. Mukhametzyanov, I. Sedov // *Thermochimica Acta*. – 2024. – Vol. 732. – P. 179672.
250. Bordes, C. Determination of poly(ϵ -caprolactone) solubility parameters: Application to solvent substitution in a microencapsulation process / C. Bordes, V. Fréville, E. Ruffin, P. Marote, J.Y. Gauvrit, S. Briançon, P. Lantéri // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2010. – Vol. 383. – № 1-2. – P. 236-243.
251. Barton, A.F.M. *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters* / A.F.M. Barton. – Routledge, 2017.
252. Hansen, C.M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition*. Hansen Solubility Parameters / C.M. Hansen. – CRC Press, 2007. – 546 p.
253. Abdullin, A. The influence of polybutylene terephthalate cross-linking on infrared spectra / A. Abdullin, D. Faizullin, Y. Zuev, I. Sedov. – 2024. – Vol. 98. – № 14. – P. 3243.
254. Wojdyr, M. Fityk : a general-purpose peak fitting program / M. Wojdyr // *Journal of Applied Crystallography*. – 2010. – Vol. 43. – № 5. – P. 1126-1128.
255. Zhuravlev, E. Kinetics of nucleation and crystallization of poly(ϵ -caprolactone) – Multiwalled carbon nanotube composites / E. Zhuravlev, A. Wurm, P. Pötschke, R. Androsch, J.W.P. Schmelzer, C. Schick // *European Polymer Journal*. – 2014. – Vol. 52. – P. 1-11.
256. Wurm, A. Reversible melting during crystallization of polymers studied by temperature modulated techniques (TMDSC, TMDMA) / A. Wurm, M. Merzlyakov, C. Schick // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2000. – Vol. 60. – № 3. – P. 807-820.
257. Skoglund, P. Continuous cooling and isothermal crystallization of polycaprolactone / P. Skoglund, A. Fransson // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1996. – Vol. 61. – № 13. – P. 2455-2465.

258. Thermal Analysis of Polymeric Materials : SpringerLink Bücher / ed. B. Wunderlich. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. – 894 p.
259. Jeziorny, A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c. / A. Jeziorny // Polymer. – 1978. – Vol. 19. – № 10. – P. 1142-1144.
260. Tseng, C.-H. The Isothermal and Nonisothermal Crystallization Kinetics and Morphology of Solvent-Precipitated Nylon 66 / C.-H. Tseng, P.-S. Tsai // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – № 3. – P. 442.
261. Nourira, S. Non-isothermal crystallization kinetics and its effect on the mechanical properties of homopolymer isotactic polypropylene / S. Nourira, T. Hassine, J. Fitoussi, M. Shirinbayan, F. Gamaoun, A. Tcharkhtchi // Journal of Polymer Research. – 2022. – Vol. 29. – № 1. – P. 26.
262. Wu, D. Nonisothermal crystallization kinetics of poly(butylene terephthalate)/montmorillonite nanocomposites / D. Wu, C. Zhou, X. Fan, D. Mao, Z. Bian // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 99. – № 6. – P. 3257-3265.
263. Deshmukh, G.S. Nonisothermal crystallization kinetics and melting behavior of poly(butylene terephthalate) (PBT) composites based on different types of functional fillers / G.S. Deshmukh, D.R. Peshwe, S.U. Pathak, J.D. Ekhe // Thermochimica Acta. – 2014. – Vol. 581. – P. 41-53.
264. McFerran, N.L.A. Nonisothermal and isothermal crystallization kinetics of nylon-12 / N.L.A. McFerran, C.G. Armstrong, T. McNally // Journal of Applied Polymer Science. – 2008. – Vol. 110. – № 2. – P. 1043-1058.
265. Schawe, J.E.K. Cooling rate dependence of the crystallinity at nonisothermal crystallization of polymers: A phenomenological model / J.E.K. Schawe // Journal of Applied Polymer Science. – 2016. – Vol. 133. – № 6. – P. 42977.
266. Schawe, J.E.K. Mobile amorphous, rigid amorphous and crystalline fractions in isotactic polypropylene during fast cooling / J.E.K. Schawe // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – Vol. 127. – № 1. – P. 931-937.

267. Schawe, J.E.K. Nucleation efficiency of fillers in polymer crystallization studied by fast scanning calorimetry: Carbon nanotubes in polypropylene / J.E.K. Schawe, P. Pötschke, I. Alig // *Polymer*. – 2017. – Vol. 116. – P. 160-172.
268. Schawe, J.E.K. Identification of three groups of polymers regarding their non-isothermal crystallization kinetics / J.E.K. Schawe // *Polymer*. – 2019. – Vol. 167. – P. 167-175.
269. Schick, C. Homogeneous crystal nucleation in polymers / C. Schick, R. Androsch, J.W.P. Schmelzer // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2017. – Vol. 29. – № 45. – P. 453002.
270. Toda, A. Insights into polymer crystallization and melting from fast scanning chip calorimetry / A. Toda, R. Androsch, C. Schick // *Polymer*. – 2016. – Vol. 91. – P. 239-263.
271. Lotti, N. Synthesis and characterization of poly(butylene terephthalate- co - diethylene terephthalate) copolyesters / N. Lotti, L. Finelli, M. Fiorini, M.C. Righetti, A. Munari // *Polymer*. – 2000. – Vol. 41. – № 14. – P. 5297-5304.
272. Nichols, M.E. The multiple melting endotherms from poly(butylene terephthalate) / M.E. Nichols, R.E. Robertson // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1992. – Vol. 30. – № 7. – P. 755-768.
273. Fakirov, S. Calorimetric study of partially crosslinked poly(butylene terephthalate) and poly(ethylene terephthalate) / S. Fakirov, N. Avramova, J. Schultz // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. – 1986. – Vol. 140. – № 1. – P. 63-71.
274. Hobbs, S.Y. Multiple melting in poly(butylene terephthalate) / S.Y. Hobbs, C.F. Pratt // *Polymer*. – 1975. – Vol. 16. – № 6. – P. 462-464.
275. Yeh, J.T. Multiple melting in annealed poly(butylene terephthalate) / J.T. Yeh, J. Runt // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1989. – Vol. 27. – № 7. – P. 1543-1550.
276. Riedel, F. Production of PBT/PC multi-material particles via a combination of co-grinding and spray-agglomeration for powder bed fusion / F. Riedel, B. Düsenberg, J. Schmidt, A. Bück, W. Peukert // *Procedia CIRP*. – 2020. – Vol. 94. – P. 100-104.

277. Wunderlich, B. Thermodynamic Properties / B. Wunderlich, S.Z.D. Cheng, K. Loufakis // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. – New York: John Wiley & Sons, 1989. – Vol. 16. – P. 767.
278. Ward, I.M. Infra-red and Raman spectra of poly(m-methylene terephthalate) polymers / I.M. Ward, M.A. Wilding // Polymer. – 1977. – Vol. 18. – № 4. – P. 327-335.
279. Shi, Y.-H. Non-isothermal crystallization kinetics of β -nucleated isotactic polypropylene / Y.-H. Shi, Q. Dou // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2013. – Vol. 112. – № 2. – P. 901-911.
280. Liu, F.-Y. Non-isothermal crystallization kinetics of biodegradable poly(butylene succinate-co-diethylene glycol succinate) copolymers / F.-Y. Liu, C.-L. Xu, J.-B. Zeng, S.-L. Li, Y.-Z. Wang // Thermochimica Acta. – 2013. – Vol. 568. – P. 38-45.
281. Le Delliou, B. Characterization of a new bio-based and biodegradable blends of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(butylene-co-succinate-co-adipate) / B. Le Delliou, O. Vitrac, M. Castro, S. Bruzard, S. Domenek // Journal of Applied Polymer Science. – 2022. – Vol. 139. – № 19. – P. 52124.
282. Fu, X. Non-isothermal crystallization kinetics of graphene/PA10T composites / X. Fu, X. Dong, G. Yang, S. Bai // Heliyon. – 2022. – Vol. 8. – № 8. – P. 10206.
283. Treviño-Quintanilla, C.D. Flash DSC crystallization study of blown film grade bimodal high density polyethylene (HDPE) resins. Part 2. Non-isothermal kinetics / C.D. Treviño-Quintanilla, R. Krishnamoorti, J. Bonilla-Ríos // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2017. – Vol. 55. – № 24. – P. 1822-1827.
284. Nouria, S. Non-isothermal crystallization kinetics and its effect on the mechanical properties of homopolymer isotactic polypropylene / S. Nouria, T. Hassine, J. Fitoussi, M. Shirinbayan, F. Gamaoun, A. Tcharkhtchi // Journal of Polymer Research. – 2022. – Vol. 29. – № 1. – P. 26.
285. Chen, X. Isothermal crystallization kinetics of poly(butylene terephthalate)/attapulgitic nanocomposites / X. Chen, J. Xu, H. Lu, Y. Yang // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2006. – Vol. 44. – № 15. – P. 2112-2121.

286. Zhang, H. Miscibility and crystallization behavior of PBT/epoxy blends / H. Zhang, M. Ren, Q. Chen, S. Sun, X. Sun, H. Zhang, Z. Mo // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2006. – Vol. 44. – № 9. – P. 1320-1330.
287. Lacoste, J.-F. Crosslinking of PET through solid state functionalization with alkoxysilane derivatives / J.-F. Lacoste, V. Bounor-Legaré, C. Joubert, M.-F. Llauro, C. Monnet, P. Cassagnau, A. Michel // *Polymer*. – 2007. – Vol. 48. – № 16. – P. 4615-4627.
288. Jones, J.R. Cross-Linking and Modification of Poly(ethylene terephthalate-co-2,6-anthracenedicarboxylate) by Diels-Alder Reactions with Maleimides / J.R. Jones, C.L. Liotta, D.M. Collard, D.A. Schiraldi // *Macromolecules*. – 1999. – Vol. 32. – P. 5786-5792.
289. Jones, J.R. Photochemical Cross-Linking of Poly(ethylene terephthalate-co-2,6-anthracenedicarboxylate) / J.R. Jones, C. Liotta, D. Collard, D. Schiraldi // *Macromolecules*. – 2000. – Vol. 33. – P. 1640-1645.
290. Ueno, K. The radiation crosslinking process and new products / K. Ueno // *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*. – 1990. – Vol. 35. – № 1-3. – P. 126-131.
291. Han, D.H. Crosslinking and degradation of polypropylene by electron beam irradiation in the presence of trifunctional monomers / D.H. Han, S.-H. Shin, S. Petrov // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2004. – Vol. 69. – № 3. – P. 239-244.
292. Mullins, L. Radiation crosslinking of rubber. III. Chain fracture / L. Mullins, D.T. Turner // *Journal of Polymer Science*. – 1960. – Vol. 43. – № 141. – P. 35-47.
293. Dole, M. Radiation chemistry of polyethylene. XI. The molten state / M. Dole, M. Budzol // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1971. – Vol. 75. – № 11. – P. 1671-1676.
294. Патент N 2 662 532 РФ, МПК C08J 3/28 (2006.01), C08L 23/06 (2006.01), H01B 13/00 (2006.01). Способ радиационной сшивки полимерной изоляции электрических кабелей и проводов и устройство для его осуществления : N 2017121856 : заявл. 22.06.2017 : опубл. 26.07.2018 / Пушко О.Е., Новиков В.В., Федчишин В.В., Смирнов А.И., Суслов К.В., Потапов В.В., Новиков Г.К. – 13 с.

295. Gogolewski, S. Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides. Nylon 12 (polylauro lactam) / S. Gogolewski, K. Czerntawska, M. Gastorek // *Colloid and Polymer Science*. – 1980. – Vol. 258. – № 10. – P. 1130-1136.
296. Li. Crystalline Structure and Morphology in Nylon-12: A Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Study / Li, M.H.J. Koch, W.H. De Jeu // *Macromolecules*. – 2003. – Vol. 36. – № 5. – P. 1626-1632.
297. Brill, R. Über das Verhalten von Polyamiden beim Erhitzen / R. Brill // *Journal für Praktische Chemie*. – 1942. – Vol. 161. – № 1-3. – P. 49-64.
298. Olmo, C. Temperature-induced structural changes in even-odd nylons with long polymethylene segments / C. Olmo, R. Rota, J. Carlos Martínez, J. Puiggali, L. Franco // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2016. – Vol. 54. – № 24. – P. 2494-2506.
299. Morales-Gámez, L. Brill transition and melt crystallization of nylon 56: An odd-even polyamide with two hydrogen-bonding directions / L. Morales-Gámez, D. Soto, L. Franco, J. Puiggali // *Polymer*. – 2010. – Vol. 51. – № 24. – P. 5788-5798.
300. Pepin, J. Biaxial stretching behavior as a probe of H-bond organization in semi-crystalline polyamides / J. Pepin, V. Gaucher, J.-M. Lefebvre, A. Stroeks // *Polymer*. – 2016. – Vol. 101. – P. 217-224.
301. Yoshioka, Y. Structural change in the Brill transition of Nylon m/n (2) conformational disordering as viewed from the temperature-dependent infrared spectral measurements / Y. Yoshioka, K. Tashiro, C. Ramesh // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44. – № 20. – P. 6407-6417.
302. Dai, R. Study on crystal structure and phase transitions of polyamide 12 via wide-angle X-ray diffraction with variable temperature / R. Dai, M. Huang, L. Ma, W. Liu, S. He, H. Liu, C. Zhu, Y. Wang, Z. Zhang, A. Sun // *Advanced Composites and Hybrid Materials*. – 2020. – Vol. 3. – № 4. – P. 522-529.
303. Inoue, K. Crystal structure of nylon 12 / K. Inoue, S. Hoshino // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. – 1973. – Vol. 11. – № 6. – P. 1077-1089.

304. Li, X. Effects of hydrogen-bonding density on polyamide crystallization kinetics / X. Li, Y. He, X. Dong, X. Ren, H. Gao, W. Hu // *Polymer*. – 2020. – Vol. 189. – P. 122165.
305. Wang, T. Effects of amide comonomers on polyamide 6 crystallization kinetics / T. Wang, X. Li, R. Luo, Y. He, S. Maeda, Q. Shen, W. Hu // *Thermochimica Acta*. – 2020. – Vol. 690. – P. 178667.
306. Jariyavidyanont, K. Kinetics of homogeneous crystal nucleation of polyamide 11 near the glass transition temperature / K. Jariyavidyanont, E. Zhuravlev, C. Schick, R. Androsch // *Polymer Crystallization*. – 2021. – Vol. 4. – № 1.
307. Gohn, A.M. The effect of supercooling of the melt on the semicrystalline morphology of PA 66 / A.M. Gohn, A.M. Rhoades, N. Wonderling, T. Tighe, R. Androsch // *Thermochimica Acta*. – 2017. – Vol. 655. – P. 313-318.
308. Vanden Poel, G. Full-Temperature-Range Crystallization Rates of Polyamides by Fast Scanning Calorimetry as Key to Processing / G. Vanden Poel, D. Istrate, V. Mathot // *Fast Scanning Calorimetry* / eds. C. Schick, V. Mathot. – Cham: Springer International Publishing, 2016. – P. 611-632.
309. Hiramatsu, N. Study of Transformations among α , γ and γ' Forms in Nylon 12 by X-Ray and DSC / N. Hiramatsu, K. Haraguchi, S. Hirakawa // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1983. – Vol. 22. – № 2R. – P. 335.
310. Gaylord, R.J. A theory of the stress-induced crystallization of crosslinked polymeric networks / R.J. Gaylord // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. – 1976. – Vol. 14. – № 10. – P. 1827-1837.
311. Paajanen, A. Crystallization of cross-linked polyethylene by molecular dynamics simulation / A. Paajanen, J. Vaari, T. Verho // *Polymer*. – 2019. – Vol. 171. – P. 80-86.
312. Jiao, C. Non-isothermal crystallization kinetics of silane crosslinked polyethylene / C. Jiao, Z. Wang, X. Liang, Y. Hu // *Polymer Testing*. – 2005. – Vol. 24. – № 1. – P. 71-80.
313. Wu, H. Non-isothermal crystallization kinetics of peroxide-crosslinked polyethylene: Effect of solid state mechanochemical milling / H. Wu, M. Liang, C. Lu // *Thermochimica Acta*. – 2012. – Vol. 545. – P. 148-156.

314. Russell, E.W. The crystallization of vulcanized natural rubber at low temperatures / E.W. Russell // *Transactions of the Faraday Society*. – 1951. – Vol. 47. – P. 539-552.
315. Tosaka, M. Crystallization of stretched network chains in cross-linked natural rubber / M. Tosaka, K. Senoo, S. Kohjiya, Y. Ikeda // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 101. – № 8. – P. 084909.
316. Gutzow, I.S. *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*. The Vitreous State / I.S. Gutzow, J.W.P. Schmelzer. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2013.
317. Schmelzer, J.W.P. Crystallization of glass-forming liquids: Maxima of nucleation, growth, and overall crystallization rates / J.W.P. Schmelzer, A.S. Abyzov, V.M. Fokin, C. Schick, E.D. Zanotto // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2015. – Vol. 429. – P. 24-32.
318. Schmelzer, J.W.P. General Concepts of Crystallization: Some Recent Results and Possible Future Developments / J.W.P. Schmelzer, C. Schick // *Crystallization as Studied by Broadband Dielectric Spectroscopy* / eds. T.A. Ezquerra, A. Nogales. – Cham: Springer International Publishing, 2020. – General Concepts of Crystallization. – P. 1-21.
319. Konishi, T. Temperature Dependence of Lamellar Thickness in Isothermally Crystallized Poly(butylene terephthalate) / T. Konishi, W. Sakatsuji, K. Fukao, Y. Miyamoto // *Macromolecules*. – 2016. – Vol. 49. – № 6. – P. 2272-2280.
320. Dencheva, N. Crystalline structure of polyamide 12 as revealed by solid-state¹³ C NMR and synchrotron WAXS and SAXS / N. Dencheva, T.G. Nunes, M.J. Oliveira, Z. Denchev // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2005. – Vol. 43. – № 24. – P. 3720-3733.