

**ИЗМЕНЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННОЙ ЭНТРОПИИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ
ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СКЛАДЧАТОГО КРИСТАЛЛА
КОНЕЧНЫХ РАЗМЕРОВ**

Глубокоуважаемый редактор!

Большинство технологических процессов получения полимерных изделий связано с механическими воздействиями на отверждающийся расплав или раствор. В последние годы появились работы, в которых описывается морфология свежесформованных полимерных волокон и пленок [1, 2], полученных при положительной фильтрной вытяжке. Однако объяснения особенностей строения таких полимерных систем, и особенно количественного, пока не существует.

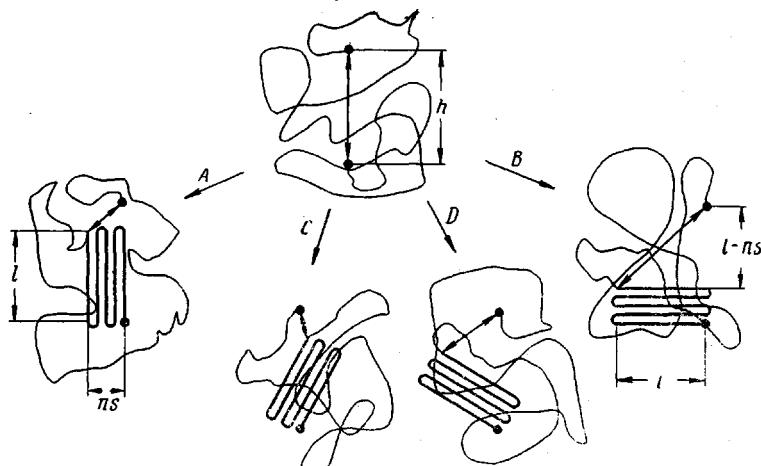


Рис. 1. Схематическое представление изменений $h_{исх}$ при образовании складчатого кристалла конечных размеров

Нам представляется, что многие морфологические особенности полимеров, кристаллизующихся в механическом поле, такие, как сплюсывание сферолитов [1], образование косых кристаллов [2] или структур типа шиш-кебаб [3], могут быть объяснены изменениями конформационной энтропии (КЭ) макромолекул при кристаллизации. Единичную, достаточно протяженную макромолекулу можно, как известно [4], представить в виде свободносочлененной цепи, концы которой разведены на расстояние $h_{исх}$ друг от друга и закреплены. Ее КЭ записывается при условии $h \ll L$ в следующем виде

$$S = C - 3kh^2 / 2bL, \quad (1)$$

где C — константа, не зависящая от h ; h — расстояние между концами цепи; k — постоянная Больцмана; b — длина мономерного звена и L — общая длина цепи в развернутом состоянии. Согласно рис. 1 (переходы A и B), КЭ макромолекулы после образования на одном из ее концов n складок толщиной s и длиной l каждая ($l < h$) может быть представлена следующими соотношениями.

А) Образование складок в направлении действия начального напряжения:

$$S_A' = C - \frac{3k}{2b} \cdot \frac{(h - l)^2 + (ns)^2}{L - nl}; \quad n — \text{нечетное} \quad (2a)$$

$$S_A'' = C - \frac{3k}{2b} \cdot \frac{h^2 + (ns)^2}{L - nl}; \quad n - \text{четное} \quad (26)$$

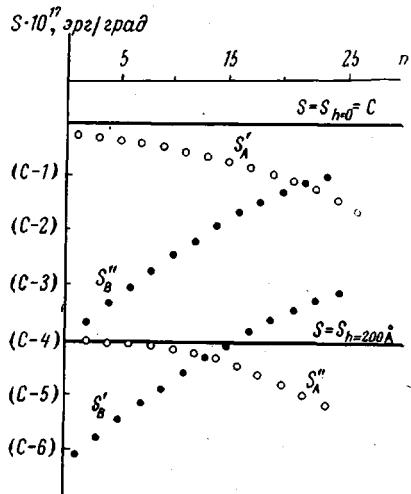
В) Образование складок в направлении, нормальном к $h_{\text{исх}}$:

$$S_B' = C - \frac{3k}{2b} \cdot \frac{(h - ns)^2 + l^2}{L - nl}; \quad n - \text{нечетное} \quad (2b)$$

$$S_B'' = C - \frac{3k}{2b} \cdot \frac{(h - ns)^2}{L - nl}; \quad n - \text{четное} \quad (2r)$$

Изменения КЭ макромолекулы полиэтилена с $M = 10^6$ и $h = 200 \text{ \AA}$ при длине складки $l = 150 \text{ \AA}$ с ростом числа складок показаны на рис. 2. Из рисунка следует, что образование складчатого кристаллика, складки которого ориентированы вдоль $h_{\text{исх}}$, дает выигрыш в КЭ лишь на начальных стадиях его формирования; с ростом n этот выигрыш уменьшается и при некотором n складывание в этом направлении становится невыгодным. И наоборот, образование складок нормально к $h_{\text{исх}}$, невыгодное на начальных стадиях, дает выигрыш в КЭ при больших n . Выход из этой ситуации может

Рис. 2. Изменение КЭ при образовании складок в случае А (светлые кружки, S_A' — нечетное число складок, S_A'' — четное) и в случае В (черные кружки, S_B' — нечетное и S_B'' — четное n)



заключаться в образовании на начальных стадиях складок вдоль $h_{\text{исх}}$ и последующего изгиба или поворота кристаллика при достижении критических значений n с переходом к таким ориентациям складок, образование которых не снижает КЭ. Возможно, что кристаллизация с самого начала идет с образованием складок, ориентированных под некоторым углом ϕ к $h_{\text{исх}}$, что при четных и нечетных значениях n приводит к $h < h_{\text{исх}}$, т. е. к выигрышу в КЭ при любых n (см. рис. 1, переходы C и D).

Поступило в редакцию
20 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

B. Г. Баранов

1. Т. И. Волков, Г. С. Фаршян, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A11, 108, 1969.
2. K. Katayama, T. Amano, N. Nakamura, Kolloid-Z., 226, 125, 1968.
3. A. J. Pennington, A. M. Kiel, Kolloid-Z., 205, 160, 1965.
4. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимеров, Изд-во АН СССР, 1959, гл. 8, стр. 365.