

УДК 541.64:539.107:548.517

**КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ
ПРИ НАЛИЧИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ**

Г. К. Ельяшевич, С. Я. Френкель

В работе предложена простая кинетическая модель для описания роста сферолитов при кристаллизации полимеров, учитывающая основные особенности их структуры и роста: чередование кристаллических и аморфных участков вдоль радиуса сферолита и линейный характер роста. Получены соотношения, связывающие кинетические параметры модели с экспериментально измеряемыми величинами: скоростью роста сферолита, степенью кристалличности образца и большим периодом. С позиций этой модели рассматривается рост сферолитов при наличии молекулярной ориентации. Показано, что в процессе роста в механическом поле сферолиты сплющиваются в направлении поля тем сильнее, чем больше приложенное напряжение. Как следствие стохастичности процесса, получена обратно пропорциональная зависимость доли аморфных участков в образце от средней скорости роста сферолита.

В большинстве полимерных систем кристаллизация происходит с образованием сферолитов, представляющих собой индивидуальные или смешанные формы взаимной организации и агрегации кристаллитов с линейной или разветвленной «фибрillярной» радиально-лучевой структурой, причем оси молекул в кристаллических участках ориентированы в основном тангенциально, т. е. перпендикулярно направлению радиусов, а кристаллиты чередуются с аморфными прослойками [1]. Согласно традиционному подходу [2], рост сферолитов имеет дендритный характер; однако сравнительно недавно появились работы [3], авторы которых наблюдали тангенциальный рост сферолитов, аналогичный наматыванию клубка ниток. Но в любом случае чередование аморфных и кристаллических участков в сферолите, приводящее к появлению больших периодов в малоугловом рентгеновском рассеянии, сохраняется. Валовую и детальную кинетику роста сферолитов прямыми методами исследовали в работах [4, 5], и было показано, что радиус сферолита растет с постоянной скоростью. В данной работе предлагается простейшая кинетическая модель этого линейного роста, которая учитывает неизбежность чередования аморфных и кристаллических участков в процессе развития и (или) разветвления лучей и линейность роста сферолитов, и позволяет проанализировать специфику роста и образование сферолитов в присутствии механического поля (например, в процессе формования из расплава волокон или пленок с положительной фильтрной вытяжкой).

Будем рассматривать рост радиуса сферолита как марковской процесс, при котором каждый последующий участок цепи может пристроиться к предыдущему либо в аморфной, либо в кристаллической форме (рис. 1, a). Для полного описания такого процесса необходимо задать четыре кинетических параметра — v_{ak} , v_{ka} , v_{aa} и v_{kk} , представляющие собой скорости присоединения «кристаллической» цепи после «аморфной», «аморфной» после «кристаллической», «аморфной» после «аморфной» и «кристаллической» после «кристаллической» соответственно, причем v_{aa} и v_{ak} являются скоростями конкурирующих процессов (так же как v_{ka} и v_{kk}), поэтому

скорость роста цепи за аморфной цепью определяется как $v_{aa} + v_{ak}$, а за кристаллической цепью $v_{ka} + v_{kk}$. Полная скорость роста вдоль радиуса может быть выражена через константы роста следующим образом:

$$v = \frac{v_{ak}v_{kk} + v_{ka}v_{aa} + 2v_{ak}v_{ka}}{v_{ak} + v_{ka}} \quad (1)$$

Вероятность образования аморфного участка после кристаллического равна

$$P_{ka} = \frac{v_{ka}}{v_{ka} + v_{kk}}, \quad (2)$$

а вероятность образования кристаллического после аморфного —

$$P_{ak} = \frac{v_{ak}}{v_{ak} + v_{aa}} \quad (3)$$

Вероятность образования кристаллита (т. е. степень кристалличности образца) α можно выразить следующим образом:

$$\alpha = \frac{P_{ak}}{P_{ak} + P_{ka}} \quad (4)$$

Большой период D есть средняя сумма длин аморфного и кристаллического участков; для наших целей вместо обычной записи удобнее определить его как

$$D = \frac{d}{\rho}, \quad (5)$$

где d — эффективная «толщина» полимерной цепи, т. е. отношение длины кристаллита к числу цепей в нем, а

$$P = \alpha P_{ka} \quad (6)$$

Рассмотрим теперь смысл введенных нами кинетических параметров. v_{aa} и v_{ka} представляют собой скорости образования аморфных участков, и их можно считать одинаковыми

$$v_{aa} = v_{ka} = v_a \quad (7)$$

Образование кристаллического участка после аморфного представляет собой совокупность двух процессов: образование выпрямленных (вытянутых) участков и поворот этих участков при укладке в кристаллическую структуру. Введем еще одну постоянную k'

Рис. 1. Схема расположения аморфных (а) и кристаллических (к) участков в сферолите (а) и осей молекул в сферолите относительно направления механического поля (б)

нужных) участков и поворот этих участков при укладке в кристаллическую структуру. Введем еще одну постоянную k'

$$k' = \frac{v_{ak}}{v_a}, \quad (8)$$

имеющую смысл константы скорости образования зародыша кристаллического участка.

Скорость роста кристаллита $v_{\text{кк}}$ зависит от v_a и энергии взаимодействия цепей макромолекул в кристаллическом участке ΔU

$$v_{\text{кк}} = v_a e^{-\Delta U/kT} \quad (9)$$

Обозначим $e^{-\Delta U/kT} = k_k$, тогда $v_{\text{кк}}$ можно выразить через v_a и безразмерные параметры k' и k_k

$$\frac{v_{\text{кк}}}{v_a} = k' k_k \quad (10)$$

Введя относительную скорость роста сферолита $G = v/v_a$, получим G , α и D в следующем виде:

$$G = \left(1 + \frac{k'}{k'+1} + \frac{k_k k'^2}{k'+1} \right) \quad (11)$$

$$\alpha = \frac{k'(1+k_k k')}{2k'+k_k k'^2+1} = 1 - \frac{1}{G} \quad (12)$$

$$D = \frac{d(1+2k'+k_k k'^2)}{k'} = dG \left(1 + \frac{1}{k'} \right) \quad (13)$$

Пользуясь выражениями (12) и (13), можно по заданным величинам α и D рассчитать значения k_k и k' (таблица). Значения α и D для образцов 2–4 взяты нами из работы [6], в которой были измерены методом малоугловой рентгеновской дифракции величины D и широкоугловой — величины α для различных образцов полиэтилена. Случай для образца 1 соответствует гипотетическому образцу полиэтилена меньшей степени кристалличности. В этих расчетах мы полагали d , равным 4 Å [7].

Расчеты k' и k_k по заданным величинам α и D

Образец, №	$\alpha, \%$	$D, \text{Å}$	$k' \cdot 10^2$	k_k	$-\frac{\Delta U}{kT}$
1	0,50	200	4,16	576	6,355
2	0,67	200	6,45	504	6,20
3	0,77	330	5,50	1161	7,06
4	0,82	360	6,54	1134	7,02

Величина $k_k = e^{-\Delta U/kT}$ позволяет определить энергию ΔU взаимодействия цепей в паре складок кристаллического участка. Ее значения составляют от 6,2–7,1 kT в зависимости от образца (таблица), т. е. при комнатной температуре от 3,7 до 4,2 ккал/моль, что вполне разумно по порядку величины.

Из таблицы видно, что $k' \leq k_k$, и, следовательно, формулы (12) и (13) можно переписать

$$\alpha \approx \frac{k_k k'^2}{1 + k_k k'^2} \quad (14)$$

$$D \approx \frac{d(1+k_k k'^2)}{k'} \quad (15)$$

Рассмотрим теперь рост сферолита в присутствии механического поля. Пусть к системе приложено одномерное растягивающее напряжение, характеризующееся параметром f ($f = Fl/kT$, где F — сила, приложенная к концам кристаллического участка, l — длина складки). Действие этого усилия оказывает влияние [8] на скорость зародышеобразования (т. е. на константу k'), причем это влияние будет зависеть от направления рас-

сматриваемого луча по отношению к силе. Тогда место k' займет величина, зависящая от f и θ — угла между направлением силы и осью макромолекул

$$k' \rightarrow k' \exp \left[f \cos \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right) \right] \quad (16)$$

Вследствие тангенциальной ориентации кристаллитов углу $\theta=0^\circ$ соответствует направление лука, перпендикулярное к силе, и, наоборот, оси молекул в луке, расположенные в направлении силы, находятся под углом $\theta=90^\circ$ к луку (рис. 1, б).

Выражение (16) означает, что действие силы приводит к появлению преимущественной ориентации выпрямленных участков цепей в кристаллите в направлении силы, а также к увеличению числа выпрямленных участков, причем мы считаем, что при этом не происходит никаких кон-

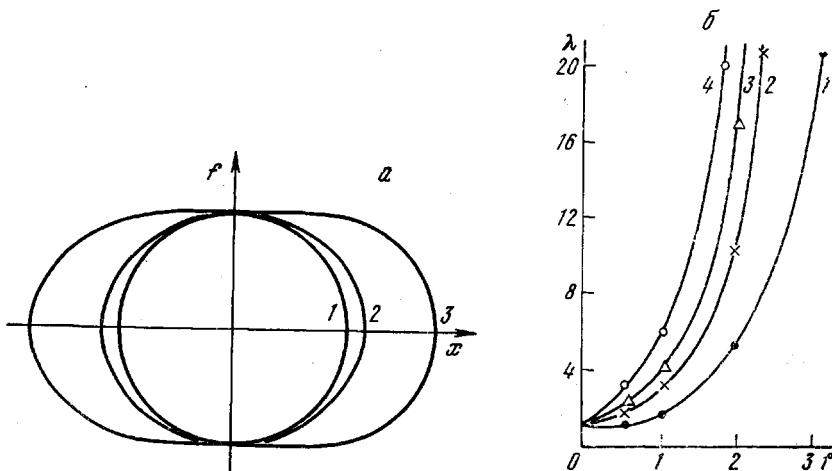


Рис. 2. а — Деформация сферолита в процессе роста при наличии механического поля при $f=0$ (1); 0,5 (2) и 1 (3) для образца 2; б — зависимость степени сплюснутости сферолита от приложенного напряжения. Здесь и на рис. 3 цифры у кривых — номера образцов

формационных переходов, наблюдавшихся Гленцем и Петерлином [6] при холодной вытяжке закристаллизованного образца (к аналогичному результату может приводить также наличие градиента скорости при ориентации в потоке).

Подставим выражение (16) в уравнения (11) — (13). Тогда получим выражение для скорости роста, степени кристалличности и большого периода сферолитов, выросших в новых условиях, т. е. при наличии молекулярной ориентации, в зависимости от f и θ .

Зависимость скорости роста сферолита от угла θ при различных значениях f позволяет определить влияние растягивающего напряжения на форму сферолитов, образующихся в процессе растяжения. На рис. 2, а изображено рассчитанное по нашей модели изменение формы сферолита с ростом приложенного механического поля. Как видно, при наличии молекулярной ориентации растут сферолиты, сплюснутые в направлении силы. Явление сплющивания сферолитов в процессе роста в механическом поле действительно наблюдалось [9]. Степень сплюснутости λ — отношение скорости роста сферолита в направлении $\theta=0^\circ$ к скорости роста в перпендикулярном направлении — возрастает с увеличением f (рис. 2, б). Эти результаты нашего расчета также хорошо согласуются с экспериментальными данными работы [10], в которой было установлено увеличение λ с ростом механического поля.

В расчетах мы исходили из предположения, что скорость роста сферолита в направлении механического поля остается постоянной, а в перпендикулярном направлении увеличивается с увеличением растягивающего напряжения. Нами были проведены также расчеты для случая, когда в направлении силы скорость понижается, результаты которых каче-

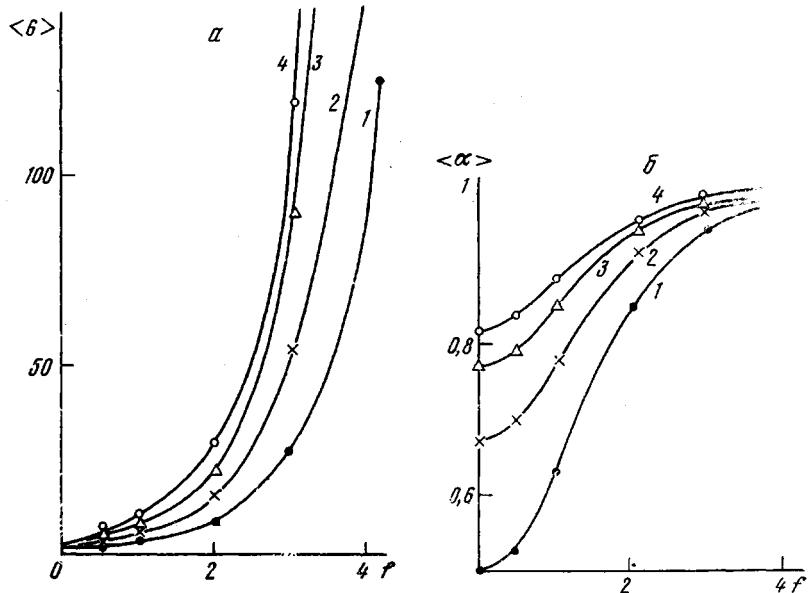


Рис. 3. Зависимости средних скорости роста (а) и степени кристалличности (б) от приложенного напряжения

ственno совпадают с приведенными здесь. Экспериментальных данных по этому вопросу пока нет, так как в работе [9] измеряли только λ . Полученные нами результаты хорошо согласуются с расчетами Баранова для вероятностей зародышеобразования в зависимости от направления молекулярной ориентации [8].

Средние относительная скорость роста сферолита и степень кристалличности определяются соотношениями

$$\langle G \rangle = \int_0^1 G(f, \cos \theta) d \cos \theta \quad (17)$$

$$\langle a \rangle = \frac{1}{\langle G \rangle} \int_0^1 a(f, \cos \theta) v(f, \cos \theta) d \cos \theta = 1 - \frac{1}{\langle G \rangle} \quad (18)$$

Представленное на рис. 3, а резкое увеличение средней скорости роста сферолита при наложении механического поля, рассчитанной по формуле (17), согласуется с результатами Кобаяши [11].

Возрастание степени кристалличности образца, сопровождающее деформацию сферолитов в механическом поле (рис. 3, б), в рамках выбранной нами модели связано с увеличением константы зародышеобразования k' , т. е. размера кристаллита; соответственно увеличивается и D .

Существенным термокинетическим результатом наших расчетов является полученное нами (ср. с уравнением (18)) соотношение между степенью кристалличности образца и скоростью роста сферолита

$$1 - \langle a \rangle = \frac{1}{\langle G \rangle} \quad (19)$$

Этот результат объясняется стохастическим характером роста сферолита и, что очень важно, не зависит от вида зависимости константы заро-

дышеобразования k' от f и θ . Обратно пропорциональная зависимость величины $1-\langle\alpha\rangle$ от скорости роста сферолита легко может быть проверена экспериментально.

Заметим в заключение, что уравнения типа (19) могут быть получены приложением сформулированных нами в работе [12] принципов термокинетики структурных переходов к процессу кристаллизации, а также из того факта, что сама по себе полимерная молекула обладает внутренней анизотропией, которая обязательно проявляется при всех последующих фазовых превращениях полимерной системы; это обстоятельство учтено в данной работе введением угла θ как кинетического параметра.

Авторы признательны В. Г. Баранову за плодотворное обсуждение результатов этой работы.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Доп. 1 к кн. Ф. Х. Джейла «Полимерные монокристаллы», «Химия», 1968, стр. 478.
2. A. Keller, Morphology of Crystalline Polymers in Growth and Perfection of Crystals, N. Y., 1958.
3. J. R. Vugns, J. Polymer Sci., 7, A-2, 593, 1969.
4. А. В. Кенаров, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А11, 1725, 1969.
5. А. В. Кенаров, Г. К. Ельяшевич, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 199, 54, 1971.
6. W. Glenz, A. Peterlin, J. Macromolec. Sci., B4, 473, 1970.
7. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
8. В. Г. Баранов, Р. С. Зурабян, С. Я. Френкель, Физика твердого тела, 13, 2336, 1971.
9. Т. И. Волков, Г. С. Фаршян, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А11, 108, 1969.
10. В. Г. Баранов, К. А. Гаспарян, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1015, 1970.
11. K. Kobayashi, T. Nagasawa, J. Macromolec. Sci., B4, 331, 1970.
12. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Высокомолек. соед., А13, 493, 1971.