

УДК 541.64:539.107

**ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ СКЛАДЧАТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
КРИСТАЛЛОВ И ЕЕ СВЯЗЬ С ГИБКОСТЬЮ ЦЕПЕЙ**

B. P. Привалко

В настоящее время наиболее вероятным механизмом кристаллизации полимеров из растворов и расплава считается образование пластинчатых (ламеллярных) кристаллов, в которых макромолекулы находятся в складчатой конформации [1] (рис. 1). Боковые размеры ламелей намного превышают их высоту (т. е. период складывания полимерных цепей) [1], в то время как значение свободной поверхностной энергии σ_e базовых плоскостей, содержащих места перегибов цепей, как правило, существенно больше соответствующих значений для боковых граней σ [2], что противоречит известному правилу Вульфа для термодинамически равновесных кристаллов [3]*. В ряде работ [5, 6] было показано, что равновесному состоянию кристаллов полимеров соответствует полностью вытянутая конформация макромолекул. Следовательно, ламеллярная морфология полимерных кристаллов может считаться термодинамически равновесной только в двух поперечных измерениях, поскольку третье измерение кристалла — его толщина (равная высоте складки цепи) определяется не термодинамическими, а кинетическими эффектами [2, 5, 6]. По этой причине, если величину σ подобно значениям поверхностной энергии для низкомолекулярных кристаллов можно считать мерой избыточной свободной энергии молекул в поверхностных слоях [3], то природа σ_e , очевидно, должна быть непосредственно обусловлена явлением складывания цепей. Как показал Гоффман [2, 5], значение σ_e связано с величиной работы q , требующейся для образования единичной складки, соотношением

$$\sigma_e = q / 2A_0, \quad (1)$$

где A_0 — площадь поперечного сечения цепи. Значения q для некоторых полимеров, рассчитанные согласно выражению (1) [2, 6, 7], являются разумными в рамках общих представлений о жесткости полимерных цепей, однако, поскольку независимого метода количественного определения величины q в настоящее время не существует, указанная зависимость не может быть использована для оценки σ_e . Поэтому в данной работе предлагается иной подход для определения величины σ_e , основанный на обнаруженной нами эмпирической корреляции между σ_e и плотностью полимеров в кристаллическом состоянии.

Детальный анализ [2, 6, 8] энергетики процесса образования кристаллографической складки [9] для полиэтилена показывает, что величину σ_e можно представить в виде суммы

$$\sigma_e = \sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_2, \quad (2)$$

где σ_0 — энергия, необходимая для перегиба цепи на 180° (т. е. получения ее зеркального отображения), σ_2 — вклад энергии скручивания связей, тре-

* См., однако [4].

бующейся для поворота цепи в непараллельную плоскость при ее упаковке в кристаллическую решетку, $\sigma_0 = \sigma$. Подстановка в уравнение (2) экспериментальных значений $\sigma \approx 10$ и $\sigma_e \approx 80$ эрг/см² для полизтилена [5, 8] показывает, что основной вклад (~80%) в σ_e дают члены σ_1 и σ_2 , соответствующие энергии «встраивания» цепи в кристаллическую решетку. Предполагая, что величина этой энергии пропорциональна коэффициенту плотности упаковки полимера в кристаллическом состоянии K_k , и распространяя изложенные выше представления на другие полимеры, можно

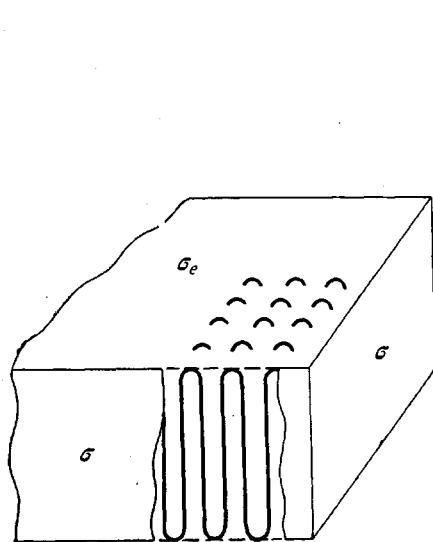


Рис. 1

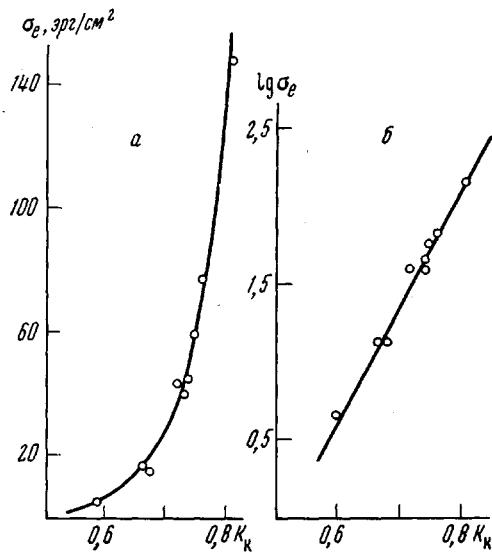


Рис. 2

Рис. 1. Схематическое изображение ламелярного полимерного кристалла со сложенными цепями

Рис. 2. Зависимость σ_e от K_k в обычных (а) и полулогарифмических (б) координатах

ожидать закономерного изменения σ_e в зависимости от значения K_k для различных полимеров.

В таблице приведены экспериментальные значения σ_e , полученные при исследовании кинетики изотермической кристаллизации из расплава для ряда полимеров [2, 5, 7, 10–13]. Значения коэффициента упаковки K_k определяются по формуле [14]

$$K_k = N_A V_0 / V_k, \quad (3a)$$

в которой V_k – мольный объем полимера в кристаллическом состоянии (объем элементарной ячейки в расчете на повторяющееся звено цепи), V_0 – собственный (ван-дер-ваальсов) объем повторяющегося звена, N_A – число Авогадро. Для полимеров с неизвестным значением V_0 (например полидиметилсилоксан) при расчете K_k можно воспользоваться предложенной нами [15] эмпирической формулой

$$K_k = (1 + 0,127 a / \sigma_c)^{-1} \quad (3b)$$

В этой формуле a – эффективный диаметр цепи в кристаллическом состоянии ($a^2 \approx A_0$), σ_c – стерический коэффициент (параметр жесткости) макромолекулы. Значения K_k для ряда полимеров, рассчитанные по формулам (3a) и (3b) с использованием табулированных значений V_k и a [1], σ_e [13, 15, 16] и V_0 [14], также приведены в таблице, из которой видно вполне удовлетворительное соответствие между значениями K_k , рассчитанными обоими методами*. На рис. 2 показана зависимость σ_e от K_k

* Из приведенных данных видно, что величина K_k не может считаться константой для полимеров [17].

в обычных и полулогарифмических координатах. Видно, что в пределах почти двух десятичных порядков изменения величины σ_e между значениями σ_e и K_k существует хорошая корреляция, которую можно представить в виде уравнения

$$\lg \sigma_e = 7,5K_k - 3,8 \quad (4)$$

Найденное соотношение позволяет полуоколично оценивать величину σ_e для полимеров, исходя из параметров их молекулярного строения. Например, можно ожидать, что значение σ_e для политетрафторэтилена, обладающего $K_k \approx 0,83$ (таблица), согласно уравнению (4), будет иметь порядок $250-270 \text{ эрг/см}^2$, что соответствует рассчитанному по уравнению (1) значению энергии образования складки $q \approx 10-11 \text{ ккал/моль}$. Несмотря

Значения параметров уравнений (3а) и (3б) для некоторых полимеров

Полимер	V_k^* $\text{см}^3/\text{г}$	a^* , Å	σ_c	Значения K_k , расчетанные по уравнениям		σ_e эрз/см^2	σ_{Π}^* эрз/см^2
				(3а)	(3б)		
Полиэтилен	1,0	4,25	1,63	0,735	0,750	75,0	36,2
Полипропилен	1,068	5,85	1,87	0,700	0,715	44,5	28,0
Полистирол	0,900	8,4	2,3	0,765	0,685	13,3	32,4
Полибутилен-1 (форма II)	1,129	7,45	1,82	0,655	0,658	15,5	—
Полихлортифторэтилен	0,457	5,60	2,03	0,750	0,745	40,3	30,8
Политетрафторэтилен	0,418	5,40	3,3	0,825	0,835	—	—
Полиамид-6 и 66	0,820	4,45	1,63	0,752	0,745	60-65 40-45	—
Полиоксиметилен	0,670	4,46	2,30	0,802	0,805	150,0	—
Полидиметилсилоxан	0,935	7,50	1,47	—	0,605	4,5	20,6

* Значение при 20°.

на то, что величины намного превосходят любое из известных до настоящего времени экспериментальных значений σ_e и q для органических полимеров различной химической природы, они являются вполне разумными, учитывая высокую жесткость цепи этого полимера ($\sigma_c = 3,3$). Примечательно, что соотношение (4) позволяет описывать значения σ_e и для неорганического полимера — селена, который также способен к кристаллизации со складыванием цепей [18]. При ван-дер-ваальсовом радиусе селена, равном 1,9 Å [19], рассчитанное согласно [14] значение V_0' для этого полимера составляет 69,6 Å³ (соответствует трем атомам цепи в элементарной ячейке [20]). Используя значения $a = 4,36$ и $c = 4,96$ Å для гексагональной модификации селена [20], получим $V_k' = 82$ Å³. Таким образом, величина K_k гексагонального селена равна $69,6/82 = 0,848$. Подставляя это значение в формулу (4), получим $\sigma_e = 355 \text{ эрг/см}^2$, которое практически совпадает с экспериментальным значением $\sigma_e = 337 \text{ эрг/см}^2$ [18]. Наконец, по формуле (3б) можно оценить значение параметра жесткости цепи селена, который оказался равным $\sim 2,9$. К сожалению, экспериментальные значения σ_c для селена в настоящее время отсутствуют, хотя его принято считать [18] жесткоцепочечным полимером.

В заключение отметим, что обнаруженная в данной работе корреляция согласуется с гипотезой регулярного складывания цепей при кристаллизации [2]. Если бы на поверхности полимерных кристаллов существовал достаточно большой «аморфный» слой из нерегулярно сложенных цепей с длинными петлями [21], то можно было бы ожидать существования связи между σ_e и значением поверхностного натяжения для переохлажденных расплавов полимеров σ_{Π} [22]. Как видно из таблицы, подобная корреляция отсутствует. По нашему мнению, это означает, что даже при

условии существования определенной неупорядоченности в поверхностном слое полимерных кристаллов, структура этого слоя отлична от структуры переохлажденных расплавов полимеров.

Автор выражает искреннюю признательность Ю. С. Липатову за интерес к работе, А. И. Слуцкеру и Л. И. Безрукому — за ценные замечания.

Выводы

Показано существование корреляции между величиной свободной поверхностной энергии органических и неорганических кристаллов σ_e и значением коэффициента упаковки в кристаллическом состоянии K_k .

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
26 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Джеял, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1969.
2. J. D. Hoffmann, SPE Trans., 4, 315, 1964.
3. Ю. В. Вульф, Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии, ГНТЛ, 1952.
4. H. Cačkovič, R. Hosemann, W. Wilke, Kolloid. Z. und Z. für Polymere, 234, 1000, 1969.
5. J. D. Hoffmann, J. I. Lauritzen, Jr., E. Passaglia, G. S. Ross, L. J. Fronen, J. J. Weeks, Kolloid. Z. und Z. für Polymere, 231, 564, 1969.
6. P. H. Lindenmeyer, Kolloid. Z. und Z. für Polymere, 231, 593, 1969.
7. Ю. К. Годовский, В. Ю. Левин, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., A11, 2444, 1969.
8. F. C. Frank, M. Tosi, Proc. Roy. Soc., A263, 323, 1961.
9. P. H. Lindenmeyer, J. Polymer Sci., C20, 145, 1967.
10. J. H. Magill, Polymer, 6, 367, 1965.
11. J. Boon, G. Challa, D. W. Van Krevelen, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1971, 1968.
12. J. Powers, J. D. Hoffmann, J. J. Weeks, F. A. Quinn, J. Res. Natl. Bur. Standards, A69, 335, 1965.
13. D. R. Carter, E. Baeg, J. Appl. Phys., 37, 4060, 1966.
14. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.
15. В. П. Привалко, Ю. В. Пасечник, Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., B15, 381, 1973.
16. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortschr. Hochpol. Forsch., 3, 196, 1963.
17. М. И. Бессонов, В. Е. Смирнова, Высокомолек. соед. B13, 352, 1971.
18. R. G. Crystal, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1755, 1970.
19. A. Bondi, J. Phys. Chem., 68, 441, 1964.
20. А. А. Кудрявцев, Химия и технология селена и теллура, «Высшая школа», 1961.
21. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 84, 2857, 1962.
22. H. Schonhorn, Macromolecules, 1, 145, 1968.