ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVI 1974 № 1

УДК 541.64.532.7

ВЛИЯНИЕ РАСТЯЖЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПОЛИМЕРОВ ИЗ РАСТВОРОВ

О. Ф. Беляев, Е. М. Белавцева

Показано, что температура плавления бесконечно больших кристаллов из одной сложенной цепи при небольших растяжениях макромолекул практически не отличается от температуры плавления кристаллов из нерастягиваемых макромолекул. При больших растяжениях макромолекул температура плавления бесконечно больших кристаллов из одной сложенной цепи начинает падать. Температура плавления бесконечно больших кристаллов из нескольких сложенных цепей при небольших растяжениях макромолекул может вначале возрастать с увеличением растяжения, достигать максимума, а затем убывать. Скорость зародышеобразования кристаллов из одной сложенной цепи увеличивается при увеличении растяжения макромолекул, достигает максимума, а затем начинает падать. Скорость роста максимальна для тех кристаллов из одной сложенной цепи, у которых оси молекул перпендикулярны направлению растяжения. Для таких кристаллов скорость линейного роста вначале не изменяется с увеличением растяжения макромолекул, а затем начинает уменьшаться.

Теоретическому исследованию влияния растяжения макромолекул на кристаллизацию полимеров посвящено достаточно большое количество работ [1—4]. Однако в этих работах рассматривается в основном кристаллизация полимеров из расплавов. Работы, в которых рассматривалось бы влияние растяжения макромолекул на кристаллизацию полимеров из растворов, в частности влияние растяжения макромолекул на скорости зародышеобразования и роста кристаллов из вытянутых или из сложенных цепей, в литературе отсутствуют. Отсутствие таких работ не позволяет объяснить ряд особенностей в образовании и росте фибриллярных кристаллов и структур типа «шиш-кебаб», образующихся из растворов при растяжении макромолекул, и содержащих как кристаллы из вытянутых, так и из сложенных цепей [5—7].

В данной работе мы теоретически исследовали влияние растяжения макромолекул на образование и рост кристаллов из вытянутых и из сложенных цепей из растворов. При этом, в соответствии с экспериментальными данными [7], полагали, что макромолекулы при образовании и росте фибриллярных кристаллов и структур типа «шиш-кебаб» растягиваются в растворах параллельными силами. Поскольку скорости зародышеобразования и роста кристаллов определяются изменением свободной энергии ΔF при этих процессах, предварительно было рассчитано ΔF раствора при образовании и росте в нем кристалла из вытянутых, из одной сложенной и из нескольких сложенных цепей. Расчет ΔF проводили с использованием решеточной модели полимерного раствора [8, 9], применение которой к случаю растягиваемых параллельными силами макромолекул описано в работе [10].

При расчете ΔF использовали следующие допущения. 1. Предполагалось, что молекула растворителя и сегмент полимера занимают по одной ячейке решетки. 2. Все молекулы полимера содержат одинаковое число

сегментов m и растягиваются равными по величине и параллельными по направлению силами f, причем ни величина сил, ни их направление не меняются при вхождении части макромолекулы в кристалл. 3. Влиянием поперечного размера кристалла из сложенных цепей на его потенциальную энергию в поле растягивающих макромолекулы сил пренебрегали. 4. Рассматривали начальные стадии кристаллизации, когда число образовавшихся кристаллов много меньше общего числа макромолекул в растворе, а число сегментов макромолекулы, входящих в кристалл, много меньше общего числа сегментов в макромолекуле. Поскольку число кристаллов в растворе предполагалось много меньшим числа макромолекул в нем, это позволяло допустить, что кристаллизующаяся макромолекула входит не более чем в один кристалл.

ΔF при образовании и росте кристалла, согласно известному термодинамическому соотношению, можно разделить на три части: части, определяющие изменение теплоты смешения и теплоты плавления, и часть, связанную с изменением энтропии системы [11]. Изменение теплоты смешения и теплоты плавления при образовании и росте кристалла рассчитывали аналогично [11]. Расчет изменения энтропии системы проводили обычным способом — по изменению числа различных возможных состояний системы. При отсутствии в системе кристалла число различных возможных состояний системы рассчитывали в основном аналогично [10]. При этом для упрощения конечного результата, в отличие от работы [10], макромолекулы полагали наполовину «бестелесными», т. е. допускали возможность попадания двух соседних сегментов в одну точку пространства и учитывали невозможность этого для остальных сегментов макромолекул. С этой же целью суммирование по ячейкам, окружающим данную, заменялось интегрированием. Поскольку координационное число решетки z довольно велико [12], две последние операции не вносят большой ошибки.

При наличии в системе кристалла часть ячеек системы резервировали за кристаллом. Число различных возможных состояний системы рассчитывали в основном аналогично предыдущему, т. е. путем введения в решетку сегмент за сегментом молекул полимера. Чтобы учесть, что в макромолекулах, входящих в кристалл, незакристаллизовавшиеся сегменты могут находиться лишь вблизи зарезервированных ячеек, для этих макромолекул первыми в решетку вводили сегменты, принадлежащие кристаллу.

При расчетах ΔF аналогично Флори [1] было принято, что в кристаллах из вытянутых цепей оси молекул направлены параллельно направлению действия растягивающих макромолекулы сил. Изменения свободной энергии при образовании в растворе кристалла из вытянутых цепей $\Delta F_{\text{кв}}$, при отложении монослоя на его боковой грани $\Delta F_{\text{мз}}$ и при образовании двумерного зародыша на его торцевой поверхности $\Delta F_{\text{2в}}$, будут, как показал расчет, определяться формулами

$$\Delta F_{\text{кв}} = -t_{\text{к}} \cdot \xi_{\text{к}} \cdot \frac{T_{\text{в}} - T}{T_{\text{в}}} \cdot (a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_0) - k \cdot T \cdot t_{\text{к}} \cdot \ln (v_1 \cdot z) + \\ + 2 \cdot t_{\text{к}} \cdot a \cdot \sigma_{\text{тв}} + C \cdot \sqrt{t_{\text{к}} \cdot a} \cdot \xi_{\text{к}} \cdot l \cdot \sigma_{\text{б}} \qquad (1)$$

$$\Delta F_{\text{мв}} = -t_{\text{м}} \cdot \xi_{\text{м}} \cdot \frac{T_{\text{в}} - T}{T_{\text{в}}} \cdot (a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10}) - k \cdot T \cdot t_{\text{м}} \cdot \ln (v_1 \cdot z) + \\ + 2 \cdot t_{\text{м}} \cdot a \cdot \sigma_{\text{тв}} + 2 \cdot \xi_{\text{м}} \cdot l \cdot b_0 \cdot \sigma_{\text{б}} \qquad (2)$$

$$\Delta F_{\text{2в}} = -t_2 \cdot \xi_2 \cdot \frac{T_{\text{в}} - T}{T_{\text{в}}} \cdot (a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10}) + C \cdot \sqrt{t_2 \cdot a} \cdot \xi_2 \cdot l \cdot \sigma_{\text{б}}, \qquad (3)$$

где $t_{\text{к}}$, $t_{\text{м}}$, t_2 — число статистических сегментов в поперечном сечении кристалла, монослоя и двумерного зародыша соответственно; $\xi_{\text{к}}$, $\xi_{\text{м}}$, ξ_2 — число статистических сегментов по длине кристалла, монослоя и двумерного зародыша соответственно (аналогично работам [13, 14] принято, что стати-

стический сегмент является прямым параллелепипедом высотой l, в основании которого лежит ромб со стороной b_0); T — температура кристаллизации.

$$\frac{1}{T_в} = \frac{1}{T_0} + \frac{k}{a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10}} \cdot \ln \frac{\operatorname{sh} b}{b \cdot e^b} \tag{4}$$

$$\frac{1}{T_0} = \frac{k \cdot \left(v_0 + \frac{v_1}{m} + \frac{1}{m} + \ln \frac{z}{e} \right)}{a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10}} \tag{5}$$

k — постоянная Больцмана; a — площадь поперечного сечения молекулы в кристалле; Δh — теплота плавления на единицу объема полимера; v_1, v_0 — объемные доли полимера и растворителя в растворе; $\Delta w_{10} = {}^1/_2 \cdot (w_{11} + w_{00}) - w_{10}$; w_{11}, w_{00}, w_{10} — энергии взаимодействия пар: сегмент полимера — сегмент полимера, молекула растворителя — молекула растворителя и сегмент полимера — молекула растворителя соответственно; $b = f \cdot l / kT$; $\sigma_{тв}$ — торцевая поверхностная энергия кристалла из вытянутых цепей на единицу поверхности; $\sigma_б$ — боковая поверхностная энергия кристалла на единицу поверхности; C — коэффициент, зависящий от формы кристалла или двумерного зародыша [13, 14].

Изменение свободной энергии $\Delta F_{к1с}$ при образовании в растворе кристалла из одной сложенной цепи с четным числом сегментов $t_к$ в его поперечном сечении будет определяться выражением

$$\Delta F_{к1с} = -t_к \cdot \xi_к \cdot \frac{T_{1с} - T}{T_{1с}} \cdot (a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10}) + \\ + 2 \cdot t_к \cdot a \cdot \sigma_{т1с} + C \sqrt{t_к \cdot a} \cdot \xi_к \cdot l \cdot \sigma_б, \tag{6}$$

где

$$\frac{1}{T_{1с}} = \frac{1}{T_0} + \frac{k}{a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_0} \cdot \ln \frac{\operatorname{Sh} b}{b}, \tag{7}$$

а $\sigma_{т1с}$ — торцевая поверхностная энергия кристалла из одной сложенной цепи.

В случае образования в растворе кристалла с нечетным числом сегментов в поперечном сечении $\Delta F_{к1с}$ будет равно

$$\Delta F_{к1с} = -t_к \cdot \xi_к \cdot \frac{T_{1с} - T}{T_{1с}} \cdot (a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10}) + \\ + 2 \cdot t_к \cdot a \cdot \sigma_{т1с} + C \cdot \sqrt{t_к \cdot a} \cdot \xi_к \cdot l \cdot \sigma_б - \xi_к \cdot b \cdot k \cdot T \cdot \cos \varphi_к, \tag{8}$$

где $\varphi_к$ — угол между направлением вектора, соединяющего вход и выход макромолекулы из кристалла, и направлением действия растягивающей макромолекулу силы.

При отложении на грани кристалла монослоя из одной сложенной цепи, имеющего четное число сегментов $t_м$ в поперечном сечении, выражение для изменения свободной энергии раствора будет иметь вид

$$\Delta F_{м1с} = -t_м \cdot \xi_м \cdot \frac{T_{1с} - T}{T_{1с}} \cdot (a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10}) + \\ + 2 \cdot t_м \cdot a \cdot \sigma_{т1с} + 2 \cdot \xi_м \cdot l \cdot b_0 \cdot \sigma_б. \tag{9}$$

В случае нечетного числа сегментов $t_м$ в поперечном сечении монослоя изменение свободной энергии раствора будет равно

$$\Delta F_{м1с} = -t_м \cdot \xi_м \cdot \frac{T_{1с} - T}{T_{1с}} \cdot (a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10}) + \\ + 2 \cdot t_м \cdot a \cdot \sigma_{т1с} + 2 \cdot \xi_м \cdot l \cdot b_0 \cdot \sigma_б - \xi_м \cdot b \cdot k \cdot T \cdot \cos \varphi_м, \tag{10}$$

где $\varphi_м$ — угол между направлением вектора, соединяющего вход и выход макромолекулы из монослоя, и направлением действия растягивающей макромолекулы силы.

Изменения свободной энергии при образовании кристалла из нескольких сложенных цепей $\Delta F_{кнс}$ при отложении на его боковой грани монослоя $\Delta F_{мнс}$ и при образовании двумерного зародыша на его торцевой поверхности $\Delta F_{2ис}$ будут определяться выражениями

$$\Delta F_{кнс} = -t_к \cdot \xi_к \cdot \frac{T_{нс} - T}{T_{нс}} \cdot (a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10}) +$$

$$+ 2 \cdot t_к \cdot a \cdot \sigma_{тнс} + C \cdot \sqrt{t_к \cdot a} \cdot \xi_к \cdot l \cdot \sigma_б - k \cdot T \cdot \frac{t_к}{t_0} \cdot \ln (v_1 \cdot z) \qquad (11)$$

$$\Delta F_{мнс} = -t_м \cdot \xi_м \cdot \frac{T_{нс} - T}{T_{нс}} \cdot (a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10}) +$$

$$+ 2 \cdot t_м \cdot a \cdot \sigma_{тнс} + 2 \cdot \xi_м \cdot l \cdot b_0 \cdot \sigma_б - k \cdot T \cdot \frac{t_м}{t_0} \cdot \ln (v_1 \cdot z) \qquad (12)$$

$$\Delta F_{2нс} = -t_2 \cdot \xi_2 \cdot \frac{T_{нс} - T}{T_{нс}} \cdot (a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10}) +$$

$$+ C \cdot \sqrt{t_2 \cdot a} \cdot \xi_2 \cdot l \cdot \sigma_б + 2 \cdot t_2 \cdot a \cdot \sigma_{тис}, \qquad (13)$$

где

$$\frac{1}{T_{нс}} = \frac{1}{T_0} + \frac{k}{a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10}} \left(\ln \frac{\operatorname{Sh} b}{b} - \frac{nb}{t_0} \cdot \cos \varphi \right), \qquad (14)$$

φ — угол между направлением вектора, соединяющего вход и выход макромолекулы из кристалла, и направлением действия растягивающей макромолекулы силы; $\sigma_{тнс}$ — торцевая поверхностная энергия кристалла из нескольких сложенных цепей; t_0 — число сегментов, принадлежащих одной макромолекуле в поперечном сечении кристалла или монослоя на его боковой грани.

Величина $n=0$ при четном t_0 и $n=1$ при нечетном t_0. В выражениях (4), (5), (7) и (14) величина T_0 представляет собой температуру плавления настолько больших как в продольном, так и в поперечном направлении кристаллов из нерастягиваемых макромолекул, что поверхностной энергией этих кристаллов можно пренебречь. Величины $T_в$, $T_{1с}$, $T_{нс}$ в этих выражениях — температуры плавления таких же больших кристаллов из вытянутых, одной сложенной и нескольких сложенных цепей, если молекулы в них растягиваются силами f.

Температура $T_{нс}$ зависит от величины t_0 и от угла φ.

Наибольшее значение температура $T_{нс}$ имеет для кристаллов с $t_0=3$ при угле $\varphi=0$ (при $t_0=1$ и $\varphi=0$ получаем температуру плавления для кристаллов из вытянутых цепей). Для таких кристаллов с $t_0=3$ температура $T_{нс}$ всегда больше температуры $T_{1с}$, но разница этих температур сравнительно невелика. Поэтому при небольших концентрациях раствора при температуре кристаллизации T, находящейся ниже температуры $T_{1с}$, образование и рост кристаллов из одной сложенной цепи будет в соответствии с формулами (6) — (13) термодинамически более выгодным, чем образование и рост кристаллов из нескольких сложенных цепей. Это связано с тем, что изменение свободной энергии при образовании и росте кристаллов из одной сложенной цепи слабее зависит от концентрации раствора, чем изменение свободной энергии при образовании и росте кристаллов из нескольких сложенных цепей. Поэтому в дальнейшем нами рассматривалось влияние растяжения макромолекул лишь на скорости зародышеобразования и скорости роста кристаллов из вытянутых цепей и кристаллов из одной сложенной цепи.

Вычисление скоростей зародышеобразования и роста проводилось в основном по методу, описанному в работах [13, 14], в которых вычисляли

скорости зародышеобразования и роста кристаллов из вытянутых и из сложенных цепей из растворов с нерастягиваемыми макромолекулами с помощью теории абсолютных скоростей реакций [15].

Основные отличия в наших расчетах от расчетов, проделанных в работах [13, 14], были связаны со следующим. В отсутствие растяжения макромолекул свободная энергия раствора меняется монотонно при добавлении к кристаллу новых сегментов в поперечном сечении. В связи с этим, в работах [13, 14] принималось, что число кристаллов также меняется монотонно при изменении количества сегментов в их поперечном сечении. В наших условиях, как показывает сравнение формул (6) и (8), свободная энергия раствора при увеличении числа сегментов в поперечном сечении кристалла на единицу меняется немонотонно, монотонно меняется свободная энергия лишь при увеличении числа сегментов в поперечном сечении кристалла на два. В связи с этим принималось, что монотонно меняется число кристаллов при добавлении к кристаллу не одного, как в работах [13, 14], а двух сегментов в поперечном сечении.

Кроме того, свободная энергия кристалла из одной сложенной цепи при нечетном числе сегментов в его поперечном сечении зависит при растяжении макромолекул, как показывает формула (8), от угла $\varphi_к$. Поэтому при образовании в растворе нескольких кристаллов с нечетным числом сегментов в их поперечном сечении происходит их распределение по углам $\varphi_к$. В результате этого изменение свободной энергии при образовании одного кристалла с нечетным числом сегментов в его поперечном сечении, как легко показать, будет в среднем определяться формулой

$$\Delta F_{к1с} = -t_к \cdot \xi_к \cdot \frac{T_{1с} - T}{T_{1с}} \cdot (a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10}) + \\ + 2 \cdot t_к \cdot a \cdot \sigma_{т1с} + C \sqrt{t_к \cdot a} \cdot \xi_к \cdot l \cdot \sigma_б - k \cdot T \cdot \ln \frac{\mathrm{Sh}\,[b \cdot (\xi_к - 1)]}{b \cdot (\xi_к - 1)} \qquad (15)$$

Эта формула в дальнейшем была использована для расчетов скоростей зародышеобразования кристаллов из одной сложенной цепи. В результате проведенных расчетов для скоростей зародышеобразования кристаллов из вытянутых $i_в$ и из сложенных цепей $i_{1с}$ были получены выражения

$$i_в = i_{0в} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta F^*}{k \cdot T} - \frac{C^2 \cdot a \cdot l^2 \cdot \sigma_б^2 \cdot [2 \cdot a \cdot \sigma_{тв} - k \cdot T \cdot \ln (v_1 \cdot z)] \cdot T_в^2}{(a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10})^2 \cdot (T_в - T)^2 \cdot k \cdot T}\right\} \qquad (16)$$

$$i_{1с} = i_{0с} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta F^*}{k \cdot T} - \frac{C^2 \cdot a \cdot l^2 \cdot \sigma_б^2 \cdot 2 \cdot a \cdot \sigma_{т1с} \cdot T_{1с}^2}{(a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10})^2 \cdot (T_{1с} - T)^2 \cdot kT}\right\} \times \\ \times \left\{\frac{\mathrm{Sh}\,[b \cdot (\xi_к^* - 1)]}{b \cdot (\xi_к^* - 1)}\right\}^{1/2}, \qquad (17)$$

где $i_{ов}$, $i_{ос}$ — величины, практически не зависящие от температуры, величины растягивающей макромолекулы силы, молекулярного веса полимера и его концентрации в растворе; ΔF^* — свободная энергия активации диффузии.

$$\xi_к^* = \frac{4 \cdot a \cdot \sigma_{т1с} \cdot T_{1с}}{(a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10}) \cdot (T_{1с} - T)}. \qquad (18)$$

Для скоростей продольного $G_{2в}$ и поперечного $G_{мв}$ роста кристаллов из вытянутых цепей было получено

$$G_{2в} = G_{2во} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta F^*}{k \cdot T} - \frac{\xi_2 \cdot l^2 \cdot \sigma_б^2 \cdot C^2 \cdot a \cdot T_в}{4 \cdot (a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10}) \cdot (T_в - T) \cdot k \cdot T}\right\} \qquad (19)$$

$$G_{мв} = G_{мво} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta F^*}{k \cdot T} - \frac{2 \cdot l \cdot b_0 \cdot \sigma_б \cdot T_в \cdot [2 \cdot a \cdot \sigma_{тв} - k \cdot T \cdot \ln (v_1 \cdot z)]}{(a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10}) \cdot (T_в - T) \cdot k \cdot T}\right\}, \qquad (20)$$

где величины $G_{2во}$, $G_{мво}$ практически не зависят от температуры, величины растягивающей макромолекулы силы, молекулярного веса полимера и его концентрации в растворе.

При расчете скорости роста кристаллов из одной сложенной цепи вначале методом, описанным в работах [13, 14], было вычислено среднее время $\tau(\theta)$, требуемое для нарастания на грани выбранного кристалла монослоя, сегменты в первом отложившемся ряду которого составляют угол θ с направлением действия растягивающей макромолекулы силы

$$\tau(\theta) = \tau_0 \cdot \exp\left\{\frac{\Delta F^*}{k \cdot T} + \right.$$

$$+ \frac{-\xi_м \cdot \dfrac{T_{1c} - T}{T_{1c}} \cdot (a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10}) + 2 \cdot a \cdot \sigma_{т1c} + 2 \cdot \xi_м \cdot l \cdot b_0 \cdot \sigma_б}{k \cdot T} -$$

$$\left. - \frac{b \cdot \xi_м}{2} \cos\theta \right\}, \qquad (21)$$

где τ_0 практически не зависит от температуры, величины растяжения макромолекул, молекулярного веса полимера и его концентрации в растворе. Если монослой начинается рядом, в котором сегменты составляют угол $(\pi - \theta)$ с направлением действия растягивающей макромолекулы силы, то среднее время $\tau(\pi - \theta)$, требуемое для нарастания такого слоя, также будет определяться формулой (21), в которой угол θ заменен на угол $(\pi - \theta)$. При большом количестве наросших мономолекулярных слоев в кристалле из одной сложенной цепи в половине этих слоев, как легко показать, направления сегментов в первом ряду будут составлять угол θ, а в другой половине — угол $(\pi - \theta)$ с направлением действия растягивающей макромолекулы силы. Учитывая все это, среднее время τ, требуемое для нарастания двух мономолекулярных слоев, будет равно сумме $\tau(\theta)$ и $\tau(\pi - \theta)$. Скорость линейного роста кристалла $G_{м1c}$, которая обратно пропорциональна времени нарастания монослоев τ, будет определяться формулой

$$G_{м1c} = G_{м1со} \cdot \frac{\exp\left\{-\dfrac{\Delta F^*}{k \cdot T} - \dfrac{4 \cdot a \cdot \sigma_{т1c} \cdot l \cdot b_0 \cdot \sigma_б \cdot T_{1c}}{(a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10}) \cdot (T_{1c} - T) \cdot k \cdot T}\right\}}{\mathrm{Ch}\left[\dfrac{b \cdot (\xi_м^* - 1)}{2} \cdot \cos\theta\right]}, \qquad (22)$$

где

$$\xi_м^* = \frac{2 \cdot a \cdot \sigma_{т1c} \cdot T_{1c}}{(a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10}) \cdot (T_{1c} - T)}, \qquad (23)$$

а величина $G_{м1со}$ практически не зависит от температуры, величины растягивающей макромолекулы силы, молекулярного веса полимера и его концентрации в растворе. Величина $\xi_м^* \cdot l$ представляет собой толщину кристалла из одной сложенной цепи.

Представляло интерес рассмотреть также эпитаксиальное зародышеобразование кристаллов из одной сложенной цепи на кристаллах из вытянутых цепей, поскольку, как полагают [6, 7, 16], именно таким способом образуются структуры типа «шиш-кебаб».

Скорость эпитаксиального зародышеобразования в данном случае является суммой двух скоростей — скорости нарастания монослоев, сегменты в первом отложившемся ряду которых направлены параллельно осям молекул в кристалле из вытянутых цепей, и скорости нарастания монослоев, сегменты в первом ряду которых направлены антипараллельно осям молекул в кристаллах из вытянутых цепей. Скорость нарастания монослоя обратно пропорциональна времени $\tau(\theta)$, требуемому для его отложения на

подложке. Время $\tau(\theta)$ определяется формулой (21). В соответствии с вышесказанным, скорость зародышеобразования r кристаллов из одной сложенной цепи на кристаллах из вытянутых цепей, оси молекул в которых параллельны направлению действия растягивающих макромолекулы сил (θ=0), будет определяться выражением

$$r = r_0 \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta F^*}{k \cdot T} - \frac{4 \cdot a \cdot \sigma_{1c} \cdot l \cdot b_0 \cdot \sigma_\delta \cdot T_{1c}}{(a \cdot l \cdot \Delta h - v_0^2 \cdot z \cdot \Delta w_{10}) \cdot (T_{1c} - T) \cdot k \cdot T}\right\} \times \\ \times \mathrm{Ch}\left[\frac{b \cdot (\xi_м^* - 1)}{2}\right], \qquad (24)$$

где r_0 практически не зависит от температуры, величины растягивающей макромолекулы силы, молекулярного веса полимера и его концентрации в растворе.

В формулах (1), (2), (11), (12), (16) и (20) появление слагаемых, содержащих $\ln(v_1)$, связано с изменением энтропии раствора при добавлении к кристаллу из раствора новой макромолекулы. Эти слагаемые появляются вследствие уменьшения числа размещений макромолекулы в кристалле по сравнению с числом ее размещений в растворе.

Выражения (1) — (24) можно применять и в случае расплавов полимеров, если принять v_0=0, а v_1=1. При этом, выражения для скоростей зародышеобразования и роста кристаллов из сложенных цепей из расплавов существенно отличаются от выражений, полученных другими исследователями [4, 17]. Это связано в основном с тем, что эти исследователи не учитывали немонотонного изменения свободной энергии при добавлении к кристаллу из сложенных цепей новых сегментов в поперечном сечении.

При растяжении макромолекул параллельными силами происходит расслоение раствора [18] с образованием в нем нематической фазы с повышенной концентрацией полимера. Не исключено, что расслоение раствора при некоторых условиях может предшествовать образованию фибриллярных кристаллов и структур типа «шиш-кебаб». В связи с этим нами в данной работе было также теоретически рассмотрено влияние растяжения макромолекул на расслоение раствора. Расчеты проводили аналогично работе [10], в которой также теоретически рассматривался этот вопрос. В отличие от работы [10] нами при расчетах макромолекулы полагались наполовину «бестелесными» и суммирование по ячейкам заменялось интегрированием, что значительно упрощало конечные результаты и их анализ. В результате проведенных расчетов было показано, что условия расслоения раствора можно определить из системы уравнений

$$\begin{cases} \ln(1 - v_{1м}) + \left(1 - \dfrac{1}{m}\right) \cdot v_{1м} = -\ln\left[1 + \dfrac{v_{1н}}{(1 - v_{1н}) \cdot m}\right] + \\ \qquad + z \cdot \dfrac{\Delta w_{10}}{k \cdot T}(v_{1м}^2 - v_{1н}^2) \\ -\ln\left[\dfrac{v_{1м} \cdot (1 - v_{1н})}{v_{1н}} + \dfrac{v_{1м}}{m}\right] = m \cdot v_{1м} \cdot \left(1 - \dfrac{1}{m}\right) - z \cdot m \cdot \dfrac{\Delta w_{10}}{k \cdot T} \times \\ \qquad \times (v_{0м}^2 - v_{0н}^2) - (m - 1) \cdot \ln\left(z \cdot \dfrac{\mathrm{Sh} \cdot b}{b \cdot e^\delta}\right), \end{cases} \qquad (25)$$

где $v_{1м}$, $v_{0м}$ — объемные концентрации полимера и растворителя в материнской фазе (исходном растворе), а $v_{1н}$, $v_{0н}$ — в нематической фазе соответственно.

Структуры типа «шиш-кебаб» и фибриллярные кристаллы обычно получаются при больших молекулярных весах полимера и небольших его концентрациях в растворе [5—7]. Для таких условий в случае атермического раствора (Δw_{10}=0), каким, например, является раствор полиэтиле-

на в парафине, система уравнений (25) легко преобразуется к виду

$$v_{1н} = \frac{m \cdot \frac{v_{1м}^2}{2} + v_{1м}}{1 + \frac{m \cdot v_{1м}^2}{2} + v_{1м}} \tag{26}$$

$$\ln \frac{b \cdot e^b}{\operatorname{Sh} b} = \ln z - v_{1м} \tag{27}$$

Используем теперь выражения (1) — (24) для объяснения полученных к настоящему времени экспериментальных результатов по влиянию растяжения макромолекул на кристаллизацию полимеров. При этом не будем ограничиваться рассмотрением кристаллизации полимеров при растяжении макромолекул в них параллельными силами, поскольку, как показывает анализ экспериментальных данных, основные закономерности кристаллизации полимеров при растяжении макромолекул не зависят от способа растяжения макромолекул. Кроме того, помимо кристаллизации полимеров из растворов будем рассматривать также и их кристаллизацию из расплавов, поскольку, как показано выше, существующие теории кристаллизации полимеров из расплавов не учитывают немонотонного изменения свободной энергии расплавов при образовании и росте в нем кристаллов из сложенных цепей.

Как известно, большинство полимеров с гибкими макромолекулами обычно без растяжения макромолекул кристаллизуется со складыванием цепей [19]. Кристаллы из вытянутых цепей при этом не образуются вследствие больших значений их торцевой поверхностной энергии [13, 14, 19]. Поэтому в растворах и расплавах полимеров фибриллярных кристаллов, структур типа «шиш-кебаб» и столбчатых структур [16, 17, 20] без растяжения макромолекул не образуется, поскольку основой этих структур являются кристаллы из вытянутых цепей.

При растяжении макромолекул $T_в$, согласно формуле (4), непрерывно возрастает с увеличением растяжения. В соответствии с формулами (16), (19) и (20), это должно приводить к возрастанию скорости зародышеобразования и скоростей продольного и поперечного роста кристаллов из вытянутых цепей. Для кристаллов же из сложенных цепей $T_{1с}$ и $T_{нс}$ при достаточно больших растяжениях макромолекул начинают, как показывают формулы (7) и (14), падать, что должно приводить к уменьшению скорости зародышеобразования и роста этих кристаллов. Увеличение скорости зародышеобразования кристаллов из вытянутых цепей относительно скорости зародышеобразования кристаллов из сложенных цепей должно при достаточно больших растяжениях макромолекул приводить к появлению в растворах и расплавах полимеров кристаллов из вытянутых цепей и, следовательно, к появлению фибриллярных кристаллов, структур типа «шиш-кебаб» и столбчатых структур. В соответствии с формулами (16), (20), скорость зародышеобразования и скорость поперечного рости кристаллов из вытянутых цепей должны быстро увеличиваться с увеличением концентрации раствора, тогда как скорость зародышеобразования и скорость роста кристаллов из одной сложенной цепи согласно формулам (17), (22), зависят от концентрации раствора значительно слабее.

Нами экспериментально наблюдалось увеличение скорости зародышеобразования и увеличение скорости продольного роста структур типа «шиш-кебаб», в основе которых лежали кристаллы из вытянутых цепей, с увеличением растягивающей макромолекулы силы, и увеличение скорости их зародышеобразования при увеличении концентрации раствора. Растяжение макромолекул создавалось помещением раствора полиэтилена в парафине в узкий зазор между двумя сдвигаемыми друг относительно друга предметными стеклами. Величина растягивающей макромолекулы силы менялась изменением скорости сдвига, молекулярного веса полимера

и его концентрации в растворе. Образующиеся структуры располагались преимущественно параллельно направлению сдвига.

Рассмотрим далее поперечный рост образовавшихся кристаллов. Если кристаллизация проводится при $T \geqslant T_{нс}$, то на образовавшихся кристаллах из вытянутых цепей кристаллы из сложенных цепей нарастать не могут, поскольку, в соответствии с формулами (9), (10), (12) и (13), это термодинамически не выгодно. Поэтому в растворе при таких температурах могут образовываться и расти кристаллы, состоящие только из вытянутых цепей. По-видимому, фибриллярные кристаллы, наблюдаемые Пеннингсом [21], являлись именно такими кристаллами.

Если кристаллизация проводится при $T_{нс} > T \geqslant T_{1с}$, то на образовавшихся кристаллах из вытянутых цепей могут эпитаксиально нарастать кристаллы из нескольких сложенных цепей, поскольку, в соответствии с формулами (2) и (12), рост таких кристаллов при достаточно малой концентрации раствора может оказаться термодинамически более выгодным, чем рост кристаллов из вытянутых цепей. Макромолекулы в этих кристаллах могут входить сразу в несколько кристаллов, расположенных вдоль кристалла из вытянутых цепей. В этом случае таким кристаллам выгодно располагаться вплотную друг к другу своими торцевыми поверхностями, так как это уменьшает незакристаллизованный отрезок цепи, расположенный между соседними кристаллами. Уменьшение этого отрезка способствует уменьшению напряжений, возникающих на торцевых гранях кристалла из нескольких сложенных цепей и, следовательно, уменьшает их торцевую поверхностную энергию. Расположение таких кристаллов на кристаллах из вытянутых цепей вплотную друг к другу торцевыми поверхностями должно приводить к образованию длинных гладких кристаллов, содержащих вытянутые и сложенные цепи. При небольших растяжениях макромолекул $T_{нс}$, согласно формуле (14), может стать $< T_0$. Поэтому кристаллы из нескольких сложенных цепей могут образовываться и расти при таких высоких температурах кристаллизации, при которых без растяжения макромолекул кристаллизация не происходит. По-видимому, фибриллярные кристаллы, наблюдаемые Келлером и Вилльмоусом [6], образовывались именно путем нарастания кристаллов из нескольких сложенных цепей на кристаллах из вытянутых цепей.

При $T < T_{1с}$ на кристаллах из вытянутых цепей могут эпитаксиально нарастать кристаллы из одной сложенной цепи, поскольку, в соответствии с формулами (2), (9), (10) и (12), рост таких кристаллов при достаточно малой концентрации раствора может оказаться термодинамически более выгодным, чем рост кристаллов из вытянутых и кристаллов из нескольких сложенных цепей. Поскольку макромолекула в кристалле из одной сложенной цепи входит только в один кристалл, эти кристаллы не должны располагаться вплотную друг к другу. В результате в растворе при таких температурах кристаллизации образуются структуры типа «шиш-кебаб» [5—7]. Толщина кристаллов из сложенных цепей в структурах типа «шиш-кебаб» при небольших растяжениях макромолекул, согласно формуле (23), практически не должна меняться при изменении растяжения, так как величина $T_{1с}$ при этом практически не отличается от величины T_0. Так, например, для расплава полиэтилена при $b=1$ $T_0 - T_{1с} = 3{,}5°$. При дальнейшем увеличении растяжения макромолекул $T_{1с}$ начинает быстро уменьшаться, что будет приводить к увеличению толщины кристаллов из одной сложенной цепи.

Расстояние между кристаллами из одной сложенной цепи, расположенных вдоль кристалла из вытянутых цепей, определяется скоростью их эпитаксиального зародышеобразования. В соответствии с формулой (24), эта скорость вначале увеличивается при увеличении растяжения макромолекул, поскольку при небольших значениях параметра b экспоненциальный член и толщина кристалла $\xi_м^* \cdot l$ в связи с малым изменением $T_{1с}$ практически не изменяются с увеличением b, а параметр b при этом увеличива-

ется. При дальнейшем увеличении растяжения макромолекул скорость эпитаксиального зародышеобразования начнет уменьшаться, так как при этом будет уменьшаться T_{1c}, что приведет к значительному уменьшению экспоненциального члена. Поэтому расстояние между кристаллами из сложенных цепей, наросшими на кристаллах из вытянутых цепей за одно и то же время кристаллизации, должно при увеличении растяжения макромолекул вначале уменьшаться, поскольку скорость эпитаксиального зародышеобразования увеличивается, а при дальнейшем увеличении растяжения — увеличиваться, поскольку при этом уменьшается скорость зародышеобразования. Кристаллы из сложенных цепей, согласно теории сферолитной кристаллизации Кейта и Паддена [22], являются при кристаллизации из расплава и концентрированного раствора зародышами сферолитов. Поэтому уменьшение расстояния между кристаллами из сложенных цепей вдоль кристалла из вытянутых цепей при небольших растяжениях макромолекул может объяснить увеличение сплюснутости сферолитов [23] и увеличение количества зародышей сферолитов [20] с увеличением растяжения.

В соответствии с формулой (22), скорость роста кристаллов из одной сложенной цепи должна увеличиваться с увеличением угла θ между направлением осей молекул в кристалле и направлением растяжения макромолекул. Наибольшего своего значения эта скорость достигает при угле $\theta=\pi/2$. Для расплава полиэтилена при $\xi_м^*=8$ (толщина кристалла 160 Å) скорость роста кристаллов с $\theta=\pi/2$ примерно в 17 раз выше скорости роста кристаллов с $\theta=0$. В соответствии с этим следует ожидать, что достаточно гибкие кристаллы из сложенных цепей, эпитаксиально наросшие на кристаллах из вытянутых цепей, должны изгибаться с тем, чтобы увеличить угол между направлением осей молекул в этих кристаллах и направлением растяжения. Сферолитные ламелли в столбчатых структурах являются достаточно гибкими и, по-видимому, именно вышесказанным объясняется постепенное отклонение направления осей молекул в таких структурах при небольших растяжениях на все увеличивающийся угол θ от направления растяжения по мере поперечного роста этих структур. Угол θ при достаточно большой длине сферолитных ламеллей становится равным $\pi/2$ [16], как и предсказывает разработанная теория. При небольших растяжениях макромолекул скорость роста таких развернутых на угол $\pi/2$ кристаллов не должна практически отличаться от скорости роста таких кристаллов в отсутствие растяжения, поскольку при этом $\mathrm{Ch}\left[\frac{b\cdot(\xi_м^*-1)}{2}\cdot\cos\frac{\pi}{2}\right]=1$, а $T_{1c}\simeq T_0$. По-видимому, именно этим объясняется независимость скорости роста сферолитных ламеллей, наросших на кристаллах из вытянутых цепей, от величины растяжения макромолекул при небольших их растяжениях [20].

Нами при кристаллизации полиэтилена из раствора в парафине, находящемся в узком зазоре между стеклами, также наблюдался поворот осей молекул на угол $\pi/2$ к направлению сдвига стекол. Скорости роста кристаллов из сложенных цепей, наросших на кристаллах из вытянутых цепей, при этом практически не зависели от скорости сдвига при сравнительно небольших скоростях сдвига. Это связано с тем, что складчатые кристаллы полиэтилена при их образовании из растворов в парафине удлинены в направлении кристаллографической оси b [24], что приводит к появлению у них достаточно большой гибкости.

При сравнительно больших растяжениях макромолекул скорость роста кристаллов из сложенных цепей мала, так как мала T_{1c}, а скорость зародышеобразования кристаллов из вытянутых цепей велика, так как велика $T_в$. Эти два фактора приводят к уменьшению длины кристаллов из сложенных цепей, наросших на кристаллах из вытянутых цепей и, следовательно, приводят к уменьшению их гибкости. Уменьшение гибкости по мере увеличе-

ния растяжения макромолекул приводит постепенно к уменьшению отклонения осей молекул в образующихся структурах от направления растяжения. Эти результаты в сочетании с гипотезой Келлера [16] позволяют объяснить появление *a*- и *c*-текстур при кристаллизации полиэтилена с растяжением макромолекул.

В структурах типа «шиш-кебаб», получаемых обычно из растворов полиэтилена в *n*-ксилоле, монокристаллы, наросшие на кристаллах из вытянутых цепей, обычно не удлинены в направлении какой-либо кристаллографической оси и к тому же имеют небольшую длину. В связи с этим, данные кристаллы практически не обладают гибкостью и не могут расти с отклонением оси молекул от направления растяжения. Поэтому в таких структурах обычно наблюдается совпадение направления осей молекул с направлением осей молекул в кристаллах из вытянутых цепей, являющихся их основой [5].

В заключение рассмотрим влияние растяжения макромолекул на расслоение раствора. Из формул (25) — (27) легко видеть, что для расслоения раствора необходима минимальная критическая величина растягивающей макромолекулы силы. Эта величина при больших молекулярных весах полимера и небольших его концентрациях в растворе практически не изменяется при изменении молекулярного веса и концентрации. В образовавшейся при расслоении раствора нематической фазе концентрация полимера повышена по сравнению с концентрацией полимера в исходном растворе. Появление в растворе нематической фазы с повышенной концентрацией полимера должно в соответствии с формулой (16) приводить к увеличению в нематической фазе скорости зародышеобразования кристаллов из вытянутых цепей и, следовательно, к появлению в растворе участков с повышенной концентрацией фибриллярных кристаллов или структур типа «шиш-кебаб».

Нами при кристаллизации полиэтилена с молекулярным весом 389 000 (m=1737) [25] из 1%-ного раствора в парафине, находящемся в зазоре толщиной 0,05±0,005 *мм* между двумя сдвигаемыми друг относительно друга со скоростью 6 *м/сек* стеклами, действительно наблюдалось появление на стеклах отдельных участков с повышенной концентрацией структур типа «шиш-кебаб». При уменьшении скорости сдвига, молекулярного веса полимера или его концентрации в растворе участки с повышенной концентрацией структур типа «шиш-кебаб» исчезали, что связано было с уменьшением при этом растягивающих макромолекулы сил ниже критической величины, необходимой для расслоения раствора. Приблизительная оценка объемной концентрации полимера в нематической фазе, рассчитанная для этого случая по среднему диаметру структур типа «шиш-кебаб» и по их концентрации на единицу поверхности стекла в участках с повышенной концентрацией этих структур с учетом толщины зазора, дала величину 9,6%, что, учитывая неточность определения толщины зазора, довольно хорошо согласуется с величиной 8,9%, полученной вычислением по формуле (26).

Таким образом, практически все полученные нами результаты подтверждаются экспериментальными данными и позволяют объяснить некоторые закономерности кристаллизации полимеров из растворов и расплавов с образованием и ростом кристаллов из сложенных цепей.

В заключение мы выражаем благодарность А. И. Китайгородскому за обсуждение полученных результатов.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, J. Chem. Phys., **15**, 397, 1947.
2. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
3. W. R. Krigbaum, R. J. Roe, J. Polymer Sci., **A2**, 4391, 1964.

4. K. Kobayashi, T. Nagasawa, J. Macromolec. Sci., **B4**, 331, 1970.
5. A. J. Pennings, A. M. Kiel, Kolloid-Z., **205**, 160, 1965.
6. A. Keller, F. M. Willmouth, Makromolek. Chem., **128**, 42, 1969.
7. A. J. Pennings, J. M. van der Mark, H. C. Booij, Kolloid-Z., **236**, 99, 1970.
8. P. J. Flory, J. Chem. Phys., **10**, 51, 1942.
9. M. Huggins, J. Phys. Chem., **46**, 151, 1942.
10. Ю. А. Буевич, Ж. прикл. механики и техн. физики, 1967, № 6, 28.
11. P. J. Flory, J. Chem. Phys., **17**, 223, 1949.
12. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
13. J. D. Hoffman, J. J. Lauritzen, J. Res. Nat. Bur. Standards, **A64**, 73, 1960.
14. J. D. Hoffman, J. J. Lauritzen, J. Res. Nat. Bur. Standards, **A65**, 297, 1961.
15. С. Глесстон, К. Лейдер, Т. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948.
16. M. J. Hill, A. Keller, J. Macromolec. Sci., **B3**, 153, 1969.
17. E. H. Andrews, Proc. Roy. Soc., **A324**, 79, 1971.
18. С. Я. Френкель, В. Г. Баранов, И. Г. Бельникевич, Ю. Н. Панов, Высокомолек. соед., **6**, 1917, 1964.
19. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
20. E. H. Andrews, Proc. Roy. Soc., **A277**, 562, 1964.
21. A. J. Pennings, International Conference on Crystal Growth, Boston, 1966, p. 389.
22. H. D. Keith, F. J. Padden, J. Appl. Phys., **34**, 2409, 1963.
23. Т. И. Волков, В. И. Громов, Г. С. Фаршян, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель. Механика полимеров, 1971, 3.
24. H. D. Keith, J. Appl. Phys., **35**, 3115, 1964.
25. В. П. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.