

УДК 541.64:536.6:532.78

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ
ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ**

*B. A. Бороховский, K. A. Гаспарян, P. Г. Мирзэев,
B. Г. Баранов*

Расчет свободной энергии зародышеобразования пластинчатых кристаллов при учете изменений конформационной энтропии позволил объяснить ограниченность таких кристаллов по толщине. Получены выражения для температур начала кристаллизации, которая определяется размерами существующих в расплаве гетерофазных флуктуаций, и плавления пластинчатых кристаллов, определяемой их размерами и «дефектностью» аморфной области. Результаты анализа распространены на случай образования вторичных, монослоистых зародышей.

Тепловые движения в жидкости приводят к непрерывному образованию и исчезновению гетерофазных флуктуаций [1], которые могут быть потенциальными центрами будущих кристаллических образований. В этих областях положение отдельных участков макромолекул такое же, как в кристаллите отверженного полимера. При любой температуре существуют (определенные статистически) распределения подобных флуктуаций по размерам. При температурах ниже температуры плавления химический потенциал молекул в кристалле меньше, чем в жидкости, поэтому зародыш кристаллизации в гетерофазной флуктуации может стать стабильным и начнет спонтанно расти.

Естественно ожидать, что геометрия, морфология и механизм зародышеобразования и роста кристаллической фазы будут в значительной степени определяться природой гетерофазных флуктуаций в аморфном состоянии. В настоящее время наиболее распространенной моделью строения полимеров в расплаве и стеклообразном состоянии является модель Йеха [2, 3] и ее модификации [4]. Согласно этим представлениям, в расплаве в пределах одной макромолекулы существуют участки цепей с высокой степенью порядка и разупорядоченные участки. Зародышеобразование в этом случае должно происходить по мономолекулярному механизму с образованием регулярных складчатых кристаллов. Термодинамический анализ зародышеобразования [5, 6] и развития [7, 8] кристаллической фазы проводится в «одномолекулярном» приближении и позволяет довольно хорошо описать некоторые особенности кристаллизации полимеров, в частности при наличии молекулярной ориентации [9, 10].

В данной работе мы рассмотрим альтернативную модель строения аморфных полимеров, которая, так же как и модель Йеха, может вполне удовлетворительно объяснить все особенности поведения полимерных расплавов и стекол и не противоречит данным морфологических исследований. Будем считать, что в аморфном состоянии полимеры состоят из хаотически свернутых и перепутанных макромолекулярных клубков, отдельные участки которых могут в разумных пределах быть уложены параллельно аналогичным участкам соседних макромолекул. Именно такие области параллельной упаковки отдельных участков множества

переплетенных макромолекул и образуют гетерофазные флюктуации. Фиксация которых ниже температуры плавления $T_{\text{пл}}$ и приводит к появлению стабильных зародышей (рис. 1). В определенном смысле такая модель аналогична одной из самых ранних моделей строения кристаллических полимеров — модели бахромчатых мицелл [11], однако предполагается, что упорядоченные области в нашем случае носят флюктуационный характер.

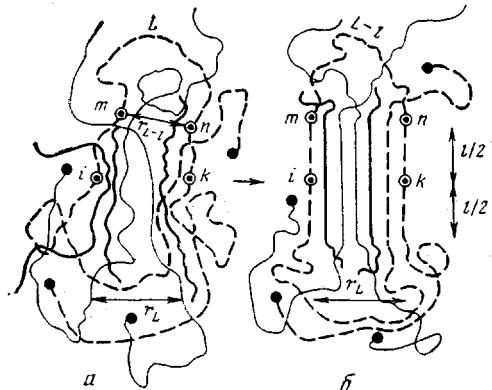


Рис. 1

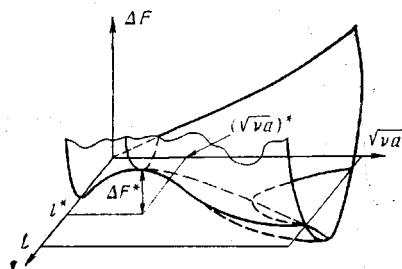


Рис. 2

Рис. 1. Двухмерная схема перехода от гетерофазной флюктуации ($T > T_{\text{пл}}$) (а) к зародышу ($T < T_{\text{пл}}$) (б). Две отдельные макромолекулы, концы которых отмечены сплошными кружками, показаны пунктирной и тонкой линиями. Одна из макромолекул уходит в соседнюю упорядоченную область и возвращается (обозначения см. в тексте)

Рис. 2. Поверхность зависимости свободной энергии зародышеобразования ΔF от размеров l и \sqrt{va} для ПЭ при 100° ; $L=350 \text{ \AA}$; $\varepsilon=0,7 \text{ \AA}^{-2}$; критические размеры зародыша $l^*=44 \text{ \AA}$; $(\sqrt{va})^*=80 \text{ \AA}$

Наличие больших периодов в малоугловом рентгеновском рассеянии указывает на тот факт, что основными структурными элементами в закристаллизованных полимерах являются правильно сложенные пластинчатые кристаллы, отделенные друг от друга незакристаллизовавшимися участками цепей с более низкой электронной плотностью.

Изменение свободной энергии при образовании такого пластинчатого кристалла с нерегулярной укладкой полимерных цепей по отношению к расплаву определяется вкладом объемной свободной энергии, вызванной разностью химических потенциалов жидкости и кристалла, а также поверхностной свободной энергией, определяемой поверхностным натяжением на границе раздела между жидкостью и кристаллом. Так как незакристаллизовавшиеся участки цепей, расположенные на торцевых гранях кристалла (перпендикулярных оси c), обладают иными свойствами, чем цепи в аморфном состоянии, то возникает химический потенциал незакристаллизовавшейся области, который определенным образом влияет на величину свободной энергии кристалла. На этом основании изменение свободной энергии подобного «дефектного» кристалла можно определить следующим образом:

$$\Delta F = 2va\sigma_t + CIV\sqrt{va}\sigma_b - val\Delta f + T \sum_{i=1}^m \Delta S_i, \quad (1)$$

где σ_t , σ_b — свободные энергии торцевой и боковой грани кристалла на единицу поверхности; Δf — изменение свободной энергии на единицу объема; ΔS_i — изменение конформационной энтропии i -го участка цепи

«дефектной» области; m — число таких участков; l — высота пластинки (по оси c); v — число отрезков молекулярных цепей в поперечном сечении (перпендикулярно оси c); a — эффективная площадь сечения каждого отрезка цепи; C — численная константа, зависящая от формы пластиинки.

«Дефектная» область кристалла может состоять из участков цепей, одним только концом входящим в кристаллит, а также из участков цепей, два конца которых входят в один и тот же кристаллит. Более того, некоторые цепи могут проходить через кристаллит только один раз и после прохождения «дефектной» области войти в другие кристаллиты (проходные цепи). Фишером [12] было показано, что участки цепей с одним закрепленным концом не дают вклада в энтропийное слагаемое соотношение (1); действие проходных участков цепей в зависимости от расположения кристаллитов, связанных проходным участком цепи, можно некоторым образом отождествлять с действием цепи с одним закрепленным концом или с действием петлеобразного участка цепи.

Для определения изменения конформационной энтропии в процессе кристаллизации рассмотрим какой-либо участок цепи «дефектной» области кристалла в аморфном и кристаллическом состояниях (рис. 1). Если вся полимерная цепь подчиняется гауссовому распределению, то расстояние между любыми двумя точками этой цепи в аморфном состоянии можно определить формулой

$$r_i^2 = L_i b,$$

где L_i — контурная длина участка полимерной цепи; b — размер статистического сегмента цепи.

По мере вовлечения сегментов полимерной цепи в кристалл расстояние между концами петлеобразного участка цепи «дефектной» области остается постоянным, так как предполагается параллельная укладка цепей в кристалле. В этом случае изменение конформационной энтропии i -го участка цепи можно определить следующим образом [13]:

$$\Delta S_i = \frac{3}{2} k \frac{l}{L_i - l},$$

где k — постоянная Больцмана.

Если допустить, что «дефектная» область кристалла состоит в основном из петлеобразных участков цепей, имеющих некоторую эффективную длину $L-l$, то величина $E=m/va$ может служить характеристикой «дефектной» области кристалла. На этом основании соотношение (1) преобразуется к следующему:

$$\Delta F = 2\sigma_r v a + C \sqrt{v a} \log v a - val \Delta f + \frac{3}{2} k T e v a \frac{l}{L-l} \quad (2)$$

Поверхность свободной энергии, определяемая этой функцией, имеет седловидную точку с координатами l^* , $(\sqrt{v a})^*$ (рис. 2), которые определяются из следующей системы:

$$\left. \frac{\partial \Delta F}{\partial l} \right|_{va} = 0, \quad \left. \frac{\partial \Delta F}{\partial (va)} \right|_l = 0$$

Анализ поверхности $\Delta F = \Delta F(l, \sqrt{v a})$ показал, что зародыши, размеры которых меньше критических, являются неустойчивыми и, возникнув, распадаются, в то время как зародыши размеров больше критических l^* , $(va)^*$ могут расти дальше спонтанно. Следует отметить, что после преодоления потенциального барьера $\Delta F^* = \Delta F(l^*, \sqrt{v a})^*$ размеры критического зародыша, образовавшегося из гетерофазной флуктуации, могут увеличиваться преимущественно только за счет роста торцевой поверхности, так как другие направления являются энергетически невыгодными. Этот ре-

зультат является принципиально отличным от выводов теории Лауритцена — Гоффмана [14, 15], где рост зародыша после преодоления потенциального барьера возможен по всем направлениям.

Нельзя считать, что все кристаллы растут из зародышей, у которых размер складки в точности равен l^* , и поэтому рассмотрим возможный интервал длин складок, который следует ожидать на практике. Так как

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial (va)} \Big|_l = \frac{C\sigma_b}{2\sqrt{va}} + \left(2\sigma_t + \frac{3}{2} kT\epsilon \frac{l}{L-l} - l\Delta f \right),$$

то свободная энергия ΔF образования зародышей продолжает монотонно возрастать при больших значениях v до тех пор, пока

$$l\Delta f \geq 2\sigma_t + \frac{3}{2} kT\epsilon \frac{l}{L-l}$$

и такие зародыши могут развиваться только в том случае, пока их высота будет находиться в следующих пределах:

$$a - \sqrt{a^2 - b} \leq l \leq a + \sqrt{a^2 - b}, \quad (3)$$

где

$$a = \frac{L}{2} + \frac{4\sigma_t - 3kT\epsilon}{4\Delta f}; \quad b = \frac{2\sigma_t}{\Delta f} L$$

Для значений l , лежащих в этих пределах, потенциальный барьер свободной энергии будет определяться формулой

$$\Delta F^* = \frac{(C\sigma_b l)^2}{2 \left[l\Delta f - 2\sigma_t - \frac{3}{2} kT\epsilon \frac{l}{L-l} \right]} \quad (4)$$

Условие (3) описывает тот экспериментальный факт, что высота устойчивых зародышей ограничена как снизу, так и сверху, причем эти пределы зависят как от температуры, так и от размеров гетерофазных флюктуаций, существующих в расплаве. Подобное ограничение размеров критических зародышей полимерных систем (в отличие от низкомолекулярных веществ) объясняется наличием в расплаве полимера свернутых в клубок цепей макромолекул, конформационная энтропия которых убывает по мере вовлечения цепей в кристалл. Нами были проведены количественные оценки критических размеров зародышей для ПЭ ($\Delta H = 28 \cdot 10^{-16}$ эрг/А³; $\Delta S = 0,685 \cdot 10^{-17}$ эрг/А³·град); $\sigma_t = \sigma_b = 10 \cdot 10^{-16}$ эрг/А². В частном случае при $T = 100^\circ$; $L = 350$ Å; $\epsilon = 0,7$ Å⁻² критические размеры будут равны $l^* = 44$ Å; $(\sqrt{va})^* = 80$ Å. Пределы, в которых заключены критические размеры — складки, будут следующими: $26 \text{ \AA} \leq l \leq 112 \text{ \AA}$.

Необходимым условием образования зародыша критических размеров является следующее неравенство: $a^2 \geq b$. Понятно также, что размер такого зародыша должен находиться в пределах $0 \leq l \leq L$.

Совместное решение этих двух неравенств дает следующее условие:

$$L \geq \frac{\left(v2\sigma_t + \sqrt{\frac{3}{2} kT\epsilon} \right)^2}{\Delta f} \quad (5)$$

Анализ этого условия позволяет сделать вывод о том, что зародыши критических размеров могут развиваться только на основе гетерофазных флюктуаций, размеры которых удовлетворяют неравенству (5). Также можно утверждать, что в большей по размеру гетерофазной флюктуации могут образовываться критические зародыши больших размеров при более низких потенциальных барьерах.

На основании полученного неравенства (5) можно определить критическую температуру, начиная с которой в исходном расплаве могут появляться устойчивые микрогетерогенности кристаллической фазы

$$T \leq T_{\text{пл}}^0 \left[\frac{\sqrt{1+\varphi-\psi} - \sqrt{\varphi\psi}}{1+\varphi} \right]^2, \quad (6)$$

где

$$\varphi = \frac{3}{2} \frac{kT_{\text{пл}}^0}{\Delta H_0} \cdot \frac{\epsilon}{L}, \quad \psi = \frac{2\sigma_r}{L\Delta H_0}$$

($T_{\text{пл}}^0$, ΔH_0 – температура и энталпия плавления идеального кристалла). Можно доказать, что выражение в квадратных скобках полученного неравенства при любых φ и ψ будет меньше единицы. На этом основании можно утверждать, что появление новой фазы внутри исходной в полимерах происходит при температурах ниже температуры плавления $T_{\text{пл}}^0$, определяемой химическим строением, и это отклонение существенным образом зависит от размеров гетерофазных флуктуаций, присутствующих в расплаве.

Рассмотренные выше условия являются необходимыми для существования метастабильной пластиинки. Устойчивость такой пластиинки по отношению к плавлению определяется следующим образом:

$$\frac{\Delta F}{val} = \frac{2\sigma_r}{l} + \frac{C\sigma_b}{\sqrt{va}} - \Delta f + \frac{3}{2} kT\epsilon \frac{1}{L-l} = 0 \quad (7)$$

Тогда для кристалла объема val можно определить температуру плавления

$$T_{\text{пл}}(val) = \frac{T_{\text{пл}}^0}{1 + \frac{3}{2} \frac{k}{\Delta H_0} T_{\text{пл}}^0 \frac{\epsilon}{L-l}} \left(1 - \frac{2\sigma_r}{l\Delta H_0} - \frac{C\sigma_b}{\sqrt{va}\Delta H_0} \right) \quad (8)$$

Если рассматривать пластиинку достаточно большого размера (при больших v), то температура плавления кристалла высотой l определяется формулой

$$T_{\text{пл}}(l) = T_{\text{пл}}^0 \left(1 - \frac{2\sigma_r}{l\Delta H_0} \right) / \left(1 + \frac{3}{2} \frac{kT_{\text{пл}}^0}{\Delta H_0} \frac{\epsilon}{L-l} \right) \quad (9)$$

Сравнивая полученное выражение с известной формулой для плавления пластинчатого кристалла высоты l

$$T_{\text{пл}}(l) = T_{\text{пл}}^0 \left(1 - \frac{2\sigma_r}{l\Delta H_0} \right), \quad (10)$$

следует отметить, что $T_{\text{пл}}$, определяемая выражением (9), существенно ниже температуры выражения (10) и зависит как от высоты пластинчатого кристалла, так и от размеров и числа петлеобразных участков цепей «дефектной» области кристалла.

Из анализа соотношений (6) и (9) можно сделать вывод о том, что температура, при которой в расплаве начинается развитие новой фазы (6), может и не совпадать с $T_{\text{пл}}$ готового полимерного кристалла (9). Этот факт объясняется тем, что температура условия (6) определяется условиями приготовления расплава, тогда как температура выражения (9) зависит от предыстории создания кристалла определенных размеров, с определенной «дефектной» областью.

Кроме уже рассмотренных трехмерных зародышей существует еще один тип зародышей, подлежащий анализу – это зародыши, появляющие-

ся на уже развившейся кристаллической грани. Изменение свободной энергии при образовании такого монослоистого зародыша шириной в ξ звеньев и высотой ρ звеньев имеет вид

$$\Delta F = 2\xi\sigma_r + 2\rho\sigma_6 - \xi\rho\Delta f + \frac{3}{2}kT\varepsilon \frac{\xi\rho}{N-\rho}, \quad (11)$$

где N — число звеньев в цепи длиной L .

Критические размеры таких зародышей можно определить из следующей системы

$$\left. \frac{\partial \Delta F}{\partial \xi} \right|_{\rho} = 0; \quad \left. \frac{\partial \Delta F}{\partial \rho} \right|_{\xi} = 0$$

Решение этой системы имеет две пары действительных решений, анализ которых показал, что большему значению из корней ρ соответствует стационарное значение ξ , а так как областью исследования являются положительные значения ξ и ρ , то размеры двухмерного критического зародыша можно определить формулами

$$\rho^* = \frac{N}{2} + \frac{4\sigma_r - 3kT\varepsilon}{4\Delta f} - \sqrt{\left(\frac{N}{2} - \frac{4\sigma_r - 3kT\varepsilon}{4\Delta f} \right)^2 - \frac{2\sigma_r N}{\Delta f}} \quad (12)$$

$$\xi^* = \frac{2\sigma_r}{\Delta f - \frac{3}{2}kT\varepsilon \frac{N}{(N-\rho^*)^2}} \quad (13)$$

Величина потенциального барьера в этом случае имеет вид

$$\Delta F^* = \frac{2\sigma_6 \left[2\sigma_r - \frac{3}{2}kT\varepsilon \left(\frac{\rho^*}{N-\rho^*} \right)^2 \right]}{\Delta f - \frac{3}{2}kT\varepsilon \frac{N}{(N-\rho^*)^2}} \quad (14)$$

Следует отметить тот факт, что критический размер двухмерного зародыша ρ^* совпадает с нижней границей интервала длин складок условия (3) в случае трехмерного зародышеобразования.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 454.
2. G. S. Y. Yeh, J. Macromolec. Sci., B6, 451, 1972.
3. G. S. Y. Yeh, ibid., B6, 465, 1972.
4. C. A. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 1154, 1973.
5. В. Г. Баранов, Р. С. Зурабян, С. Я. Френкель, Физика твердого тела, 13, 2336, 1971.
6. R. S. Zurabian, V. G. Baranov, S. Ya. Frenkel, J. Polymer Sci., C 44, 163, 1974.
7. В. Г. Баранов, Г. Т. Ованесов, К. А. Гаспарян, Ю. К. Кабалян, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 217, 419, 1974.
8. В. Г. Баранов, Г. К. Ельяшевич, Высокомолек. соед., B16, 611, 1974.
9. Г. К. Ельяшевич, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Физика твердого тела, 16, 2075, 1974
10. Р. С. Зурабян, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Механика полимеров, 1974, 351.
11. K. Hermanns, O. Gerngross, Kautschuk, 8, 181, 1932.
12. Э. В. Фишер, В кн. «Физическая химия полимеров за рубежом», «Мир», 1970.
13. К. А. Гаспарян, В. А. Бороховский, Л. К. Севастьянов, Р. Г. Мирзоев, В. Г. Баранов, Высокомолек. соед., A18, 549, 1976.
14. J. I. Lauritzen, Jr., J. D. Hoffman, J. Res. Nat. Bur. Standards, A64, 73, 1960.
15. J. I. Lauritzen, Jr., J. D. Hoffman, ibid., A65, 297, 1961.