

УДК 541.64 : 548.2

РОСТ ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Бороховский В. А., Гаспарян К. А., Баранов В. Г.

Рассмотрены процессы двухмерного и трехмерного зародышеобразования при кристаллизации полимеров с учетом изменения конформационной энтропии незакристаллизованных участков макромолекул. Показано, что рост кристаллов в гибкоцепных полимерах существенно зависит от достигнутой к данному моменту степени кристалличности. Анализ величин энергетического барьера при вторичном зародышеобразовании показал, что из-за энтропийных затруднений кристаллизации перепутанных полимерных цепей рост кристаллов ограничен в направлении молекулярной цепи. Получено выражение для определения скорости роста и оценки конечной степени кристалличности при проведении процесса в изотермических условиях, связывающее эти параметры с термической предысторией системы.

Рост полимерных кристаллов обычно происходит посредством вторичного зародышеобразования, условия возникновения которых определяются не только характеристиками расплава (размерами и природой гетерофазных флуктуаций, молекулярными параметрами и т. п.), но и геометрией и свойствами уже возникших соседних кристаллов [1]. Появление в расплаве областей, имеющих более высокую плотность по сравнению со средними ее значениями в расплаве, во всех случаях связано с наличием флуктуаций и носит статистический характер. Ориентация оси с первичного кристалла, возникшего при фиксации гетерофазной флуктуации в изотропном расплаве, будет произвольной, а его размеры зависят от характеристик расплава и температурных условий. После возникновения первичного кристалла в его окрестности возникают напряжения, вызванные наличием границы раздела жидкость — кристалл, которые ориентируют молекулярные цепи соседних аморфных областей (рис. 1, a) относительно оси с первичного кристалла. В этом смысле влияние первичного зародыша на образование вторичных определяется только ориентацией в нем молекулярных цепей. Критические условия образования подобного вторичного зародыша принципиально не отличаются от критических условий образования первичного (отличие может заключаться только в величине боковой поверхностной энергии). Кроме зародышей, возникающих на боковых гранях первичного кристалла, вторичные зародыши могут появляться на торцевых поверхностях первичного (рис. 2). Влияние первичного зародыша в этом случае будет заключаться не только в ориентации цепей в этом направлении, но также существенным образом сказываться на критических условиях зародышеобразования (стабильности размеров и величины энергетического барьера). Это объясняется тем, что область, в которой они возникают, состоит из цепей, частично вошедших в первичный кристалл. А так как конформационная энтропия этих областей, препятствующая зародышеобразованию, возрастает по мере вовлечения участков цепей в новый кристалл, то величина энергетического барьера, преодолеваемого при появлении такого зародыша, становится больше, а размер складки меньше, чем у первичного. На этом основании

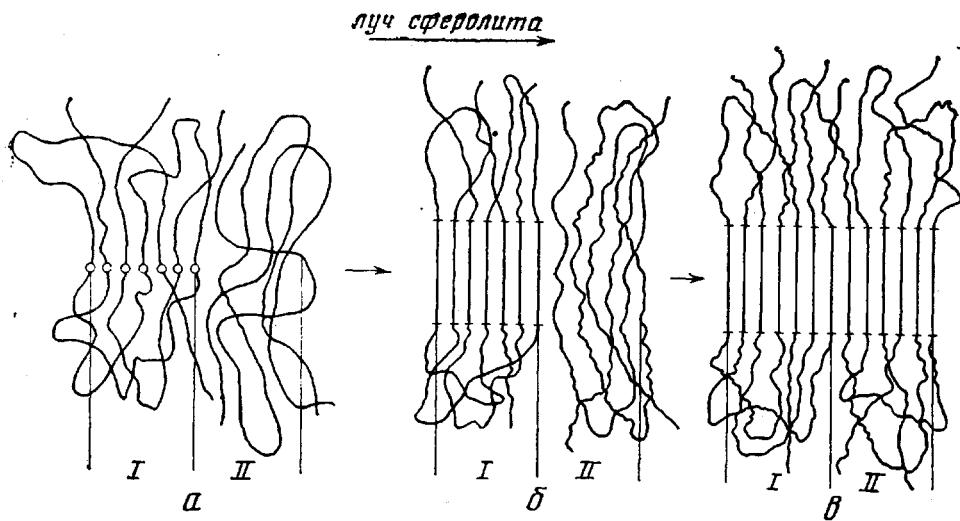


Рис. 1. Рост полимерных кристаллов по радиусу сферолита:

а — образование гетерофазной флуктуации в области I; *б* — появление первичного зародыша в области I, который в свою очередь стимулирует образование гетерофазной флуктуации в соседней области II; *в* — появление вторичного зародыша на боковой грани первичного

вторичные зародыши по характеру влияния на них первичного можно разделить на две группы: зародыши, критические условия появления которых не зависят от размеров кристалла, на котором они растут, и зародыши, критические условия появления которых существенно определяются размерами первичного кристалла. Первые развиваются перпендикулярно оси с первичного зародыша и могут увеличивать линейные размеры радиуса сферолита (рис. 1). Вторые растут по оси с первичного зародыша и заполняют внутрисферолитное пространство. Частоту появления зародышей \dot{N} при температуре T можно определить следующим образом [2]:

$$\dot{N} = \dot{N}_0 \exp \left[-\frac{E}{kT} - \frac{\Delta F^*}{kT} \right], \quad (1)$$

где \dot{N}_0 — постоянная; E — энергия активации переноса вещества через границу раздела жидкости и кристалла; k — постоянная Больцмана; ΔF^* — критическая свободная энергия образования зародыша стабильных размеров.

Из изложенного выше следует, что изменение свободной энергии образования первичного зародыша и вторичных зародышей первой группы зависит только от характеристик расплава и, следовательно, если допустить, что при данной температуре в расплаве существуют гетерофазные флуктуации в среднем одинаковых размеров, то скорость роста в этом направлении будет постоянной и зависящей только от температуры кристаллизации. Теоретический анализ подобного роста достаточно хорошо описан в литературе [1], и мы на нем останавливаться не будем. Обратимся к наиболее характерному отличию кристаллизации полимеров от аналогичного процесса в низкомолекулярных веществах, а именно к факту заметного уменьшения скорости роста по мере увеличения степени кристалличности.

Рассмотрим рост вторичных зародышей по оси с первичного. Так как зародыши, появляющиеся на противоположных гранях первичного, являются симметричными относительно оси первоначального закрепления, то их появление можно рассматривать как появление одного зародыша.

Изменение свободной энергии образования кристалла определяется соотношением

$$\Delta F = \Delta F_{0,m} + T \sum_{i=0}^p \Delta S_i, \quad (2)$$

где ΔS_i — изменение конформационной энтропии i -го участка цепи дефектной области; p — число таких участков в дефектной области. Величина $\Delta F_{0,m}$ представляет собой алгебраическую сумму объемной свободной энергии Δf и поверхностных энергий торцевой σ_t и боковой σ_b граней кристалла. В случае образования трехмерного вторичного зародыша ($m=3$) она запишется так

$$\Delta F_{0,3} = 2va\sigma_t + Cl\sqrt{va}\sigma_b - val\Delta f, \quad (3)$$

где l — высота складки; v — число отрезков молекулярных цепей в попечном сечении кристалла; a — эффективная площадь попечного сечения молекулярной цепи.

В случае образования двухмерного зародыша ($m=2$)

$$\Delta F_{0,2} = 2\xi\sigma_t + 2\rho\sigma_b - \xi\rho\Delta f, \quad (4)$$

где ξ и ρ — число звеньев на торцевой и боковой грани кристалла.

Разность между конформационной энтропией некоторого участка цепи контурной длины $N-\rho_0-\rho_1$ звеньев дефектной области вторичного зародыша и конформационной энтропией этого же участка цепи в аморфном состоянии (рис. 2, a , b) можно определить по известному выражению

$$\Delta S_i = \frac{3}{2}k \frac{r_k^2 - r_a^2}{(N-\rho_0-\rho_1)b^2}, \quad (5)$$

где N — число звеньев в участке цепи длиной L в момент первоначального закрепления; ρ_0 и ρ_1 — критические размеры первичного и вторичного зародыша; b — размер статистического звена; r_k — расстояние между концами петлеобразного участка цепи длиной $N-\rho_0-\rho_1$ звеньев в дефектной области вторичного кристалла; r_a — расстояние между концами того же участка цепи из $N-\rho_0-\rho_1$ звеньев в исходном состоянии.

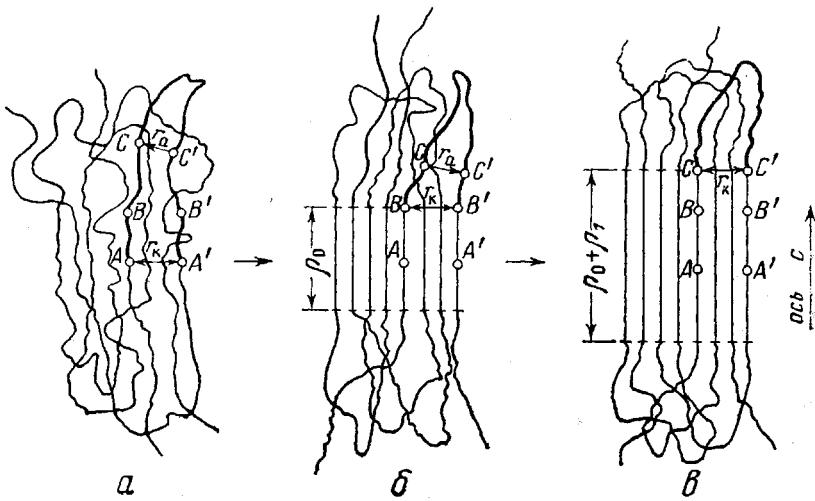


Рис. 2. Внутрисферолитный рост полимерных кристаллов:

a — гетерофазная флуктуация в расплаве; контурные длины участков цепей между фиксированными точками: A и A' составляет N звеньев; B и B' составляет $N-\rho_0$ звеньев; C и C' составляет $N-\rho_0-\rho_1$ звеньев; b — первичный зародыш кристаллизации; c — появление двух симметричных зародышей на торцевых гранях первичного

Влияние первичного кристалла на увеличение конформационной энтропии происходит за счет уменьшения контурной длины петлеобразных участков цепей и за счет изменения расстояния между концами этих участков цепей в исходном состоянии. Оценим влияние уменьшения контурной длины участков цепей дефектной области на критические условия образования вторичного зародыша, т. е. рассмотрим изменение свободной энергии вторичного кристалла по отношению к расплаву. В этом случае величины r_a и r_k могут быть определены из статистического анализа аморфного состояния полимера (рис. 2) по соотношениям

$$r_k^2 = Nb^2; \quad r_a^2 = (N - \rho_0 - \rho_1) b^2 \quad (6)$$

Если допустить, что петлеобразные участки цепей имеют некоторую среднюю «эффективную» длину L , а также то, что число их пропорционально площади поперечного сечения кристалла, т. е.

$$\begin{aligned} p &= \varepsilon v a \quad \text{при } m=3 \\ p &= \varepsilon \xi \quad \text{при } m=2, \end{aligned} \quad (7)$$

то из условия

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial \xi} = 0; \quad \frac{\partial \Delta F}{\partial \rho} = 0 \quad (8)$$

можно определить величину энергетического барьера образования вторичного многослойного зародыша

$$\Delta F^* = \frac{2\sigma_t \left[2\sigma_t - \frac{3}{2} kT\varepsilon \left(\frac{\rho_1}{N - \rho_0 - \rho_1} \right)^2 \right]}{\Delta f - \frac{3}{2} kT\varepsilon \frac{N - \rho_0}{(N - \rho_0 - \rho_1)^2}}, \quad (9)$$

а также размер складки

$$\rho_1 = \frac{N - \rho_0}{2} + \frac{4\sigma_t - 3kT\varepsilon}{4\Delta f} - \sqrt{\left(\frac{N - \rho_0}{2} + \frac{4\sigma_t - 3kT\varepsilon}{4\Delta f} \right)^2 - \frac{2\sigma_t}{\Delta f} (N - \rho_0)} \quad (10)$$

Если рассмотреть последовательность вторичных зародышей, появляющихся один на другом на торцевых гранях первичного, то величина энергетического барьера образования j -го зародыша этой последовательности будет определяться соотношением

$$\Delta F^* = \frac{2\sigma_t \left[2\sigma_t - \frac{3}{2} kT\varepsilon \left(\frac{\rho_j}{N - \sum_{i=0}^{j-1} \rho_i} \right)^2 \right]}{\Delta f - \frac{3}{2} kT\varepsilon \left(N - \sum_{i=0}^{j-1} \rho_i \right) / \left(N - \sum_{i=0}^{j-1} \rho_i \right)^2}, \quad (11)$$

а размер складки

$$\begin{aligned} \rho_j &= \frac{N - \sum_{i=0}^{j-1} \rho_i}{2} + \frac{4\sigma_t - 3kT\varepsilon}{4\Delta f} - \sqrt{\left(\frac{N - \sum_{i=0}^{j-1} \rho_i}{2} + \frac{4\sigma_t - 3kT\varepsilon}{4\Delta f} \right)^2 -} \\ &\quad - \frac{2\sigma_t}{\Delta f} \left(N - \sum_{i=0}^{j-1} \rho_i \right) \end{aligned} \quad (12)$$

Анализируя полученные соотношения, можно сказать, что по мере увеличения числа зародышей на торцевых гранях кристалла размер скла-

док появляющихся зародышей уменьшается, а величина энергетического барьера растет. Преобразуем выражение (11) к следующему виду:

$$\Delta F^* = \Delta F_{0,2}^* + \frac{3kT\epsilon\sigma_6}{\Delta f} \frac{2\sigma_r \left(N - \sum_{i=0}^{j-1} \rho_i \right) - \rho_j^2 \Delta f}{\left(N - \sum_{i=0}^j \rho_i \right)^2 \Delta f - \frac{3}{2} kT\epsilon \left(N - \sum_{i=0}^{j-1} \rho_i \right)}, \quad (13)$$

где

$$\Delta F_{0,2}^* = \frac{4\sigma_r\sigma_6}{\Delta f} \quad (14)$$

Учитывая тот факт, что в процессе роста размер последующего зародыша ρ_j меньше, чем размер предыдущего ρ_{j-1} , а также то, что в процессе роста всегда будет выполняться неравенство

$$\frac{2\sigma_r}{\Delta f} \gg \frac{\rho_j^2}{N - \sum_{i=0}^{j-1} \rho_i}, \quad (15)$$

выражение (13) можно упростить

$$\Delta F^* = \Delta F_{0,2}^* + \frac{6kT\epsilon\sigma_r\sigma_6}{(\Delta f)^2 \left(N - \sum_{i=0}^j \rho_i - \frac{3}{2} \frac{kT\epsilon}{\Delta f} \right)} \quad (16)$$

Так как кристалл растет на основе гетерофазной флуктуации, то степень кристалличности можно определить следующим образом:

$$X = \sum_{i=0}^j \rho_i / N \quad (17)$$

Тогда соотношение (16) будет иметь вид

$$\Delta F^* = \Delta F_{0,2}^* + \frac{A_2}{1 - X - B}, \quad (18)$$

где

$$A_2 = \frac{6kT\epsilon\sigma_r\sigma_6}{N(\Delta f)^2} \quad (19)$$

$$B = \frac{3}{2} \frac{kT\epsilon}{N\Delta f} \quad (20)$$

Рассмотрим трехмерное вторичное зародышеобразование кристаллов на торцевых гранях первичного. Энергетический барьер, возникающий при появлении j -го зародыша последовательности вторичных трехмерных зародышей, растущих по оси с первичного, по аналогии со вторичным двухмерным зародышеобразованием можно определить соотношением

$$\Delta F^* = \Delta F_{0,3}^* + \frac{3kT\epsilon(C\sigma_6)^2 \frac{L_1 - l_j}{L_1} - 3kT\epsilon\sigma_r - l_j^2 \left(\frac{L_1 - l_j}{L_1} \right) (\Delta f)^2}{2(\Delta f)^4 \left[\frac{(L_1 - l_j)^2}{L_1} - \frac{3}{2} \frac{kT\epsilon}{\Delta f} \right]^2}, \quad (21)$$

где

$$\Delta F_{0,3}^* = \frac{2(C\sigma_0)^2\sigma_t}{(\Delta f)^2} \quad (22)$$

$$L_i = L - \sum_{i=0}^{j-1} l_i \quad (23)$$

Так по мере увеличения числа зародышей размер складок критических зародышей становится все меньше, можно допустить, что для достаточно большого j выполняется условие

$$\sum_{i=0}^{j-1} l_i \approx \sum_{i=0}^j l_i \quad (24)$$

На этом основании выражение (21) можно упростить

$$\Delta F = \Delta F_{0,3}^* + \frac{3kT\epsilon(C\sigma_0)^2}{2(\Delta f)^4} \cdot \frac{\sigma_t(4\Delta f - 3kT\epsilon)}{\left[L - \sum_{i=0}^j l_i - \frac{3}{2} \frac{kT\epsilon}{\Delta f} \right]^2} \quad (25)$$

Если степень кристалличности определять как

$$X = \sum_{i=0}^j l_i / L, \quad (26)$$

то величину потенциального барьера при трехмерном вторичном зародышеобразовании можно записать так:

$$\Delta F = \Delta F_{0,3}^* + \frac{A_3}{(1-X-B)^2}, \quad (27)$$

где

$$A_3 = \frac{3kT\epsilon(C\sigma_0)^2\sigma_t(4\Delta f - 3kT\epsilon)}{2(\Delta f)^4 L} \quad (28)$$

$$B = \frac{3}{2} \frac{kT\epsilon}{L\Delta f} \quad (29)$$

Исследование процесса роста полимерных кристаллов по оси с показало, что рост в этом направлении зависит от достигнутой степени кристалличности (соотношения (18) и (27)), однако при этом учитывались только затруднения, вызванные уменьшением контурных длин петлеобразных участков цепей.

Так как вторичные зародыши образуются в дефектной области первичного, то следует ожидать, что первичный зародыш оказывает влияние на конформационную подвижность цепей в его дефектной области и, следовательно, расстояние r_a между точками участка цепи контурной длины $N-\rho_0-\rho_1$ звеньев в дефектной области первичного кристалла будет отличаться от расстояния r_a для того же участка цепи в аморфном состоянии (рис. 2, а, б). Для определения этой величины будем использовать формулу [3]

$$r_a^2 = \frac{N-\rho_0-\rho_1}{N-\rho_0} \left(\rho_1 b^2 + \frac{N-\rho_0-\rho_1}{N-\rho_0} r_k^2 \right) \quad (30)$$

На этом основании из условия (8) с учетом выражений (2), (3), (5), (7) и (30) величина энергетического барьера образования двухмерного вторичного зародыша будет равна

$$\Delta F^* = \frac{2\sigma_t \left[2\sigma_t - \frac{3}{2} kT\epsilon \frac{N\rho_t^2}{(N-\rho_0-\rho_t)^2(N-\rho_t)} \right]}{\Delta f - \frac{3}{2} kT\epsilon \left[\frac{N}{(N-\rho_0-\rho_t)^2} + \frac{\rho_0}{(N-\rho_0)^2} \right]} \quad (31)$$

Если рассмотреть последовательность вторичных зародышей, растущих на торцевых гранях первичного, то для величины энергетического барьера j -го зародыша этой последовательности можно получить соотношение

$$\Delta F^* = \Delta F^* + \frac{\frac{6kT\epsilon\sigma_t\sigma_r}{(\Delta f)^2}}{\frac{(N - \sum_{i=0}^j \rho_i)^2(N - \sum_{i=0}^{j-1} \rho_i)^2}{N(N - \sum_{i=0}^{j-1} \rho_i)^2 + (N - \sum_{i=0}^j \rho_i)^2 \sum_{i=0}^{j-1} \rho_i} - \frac{3}{2} \frac{kT\epsilon}{\Delta f}} \quad (32)$$

При получении этого соотношения использовалось очевидное ограничение

$$\frac{2\sigma_t}{\Delta f} \gg \frac{N(N - \sum_{i=0}^{j-1} \rho_i)}{N(N - \sum_{i=0}^{j-1} \rho_i)^2 + \rho_0(N - \sum_{i=0}^j \rho_i)^2} \rho_j^2 \quad (33)$$

Вводя степень кристалличности, можно получить выражение для величины энергетического барьера, как функции степени кристалличности

$$\Delta F^* = \Delta f_{0,2} + \frac{A_2}{\frac{(1-x)^2}{1+x} - B} \quad (34)$$

Так как степень кристалличности изменяется в пределах $0 \leq x \leq 1$, то это выражение с достаточной степенью точности можно аппроксимировать соотношением (18). Таким образом, основным фактором, определяющим увеличение потенциального барьера с ростом степени кристалличности, является уменьшение контурных длин петлеобразных участков цепей в дефектной области.

Соотношения (18) и (27) можно объединить и тогда величину потенциального барьера роста кристаллов в полимерах можно записать одним выражением

$$\Delta F^* = \Delta F_{0,m}^* + \frac{A_m}{(1-X-B)^{m-1}}, \quad (35)$$

где $m=2$ или 3 в зависимости от характера вторичного зародышеобразования. В случае, когда гетерофазные флуктуации в полимерах состоят из полностью развернутых цепей ($\epsilon=0$), соотношение (35) будет совпадать с выводами известной теории Лауритцена — Гоффмана [4].

Анализируя полученный результат, можно сделать вывод, что по мере увеличения степени кристалличности рост полимерного кристалла замедляется, так как энтропийные затруднения, вызванные кристаллизацией запутанных участков цепей, все время возрастают. Потенциальный барьер по мере увеличения степени кристалличности увеличивается, следовательно, скорость роста убывает, при некоторых значениях степени кристалличности этот барьер возрастает неограниченно и рост кристалла

прекращается, так как перестает быть энергетически выгодным. Значения степени кристалличности, при котором потенциальный барьер неограничен, можно отождествлять с конечной степенью кристалличности полимера при данной температуре

$$1-\lambda_{\infty} = \frac{3}{2} \frac{kT}{\Delta f} \beta, \quad (36)$$

где $\beta = \varepsilon/L$ — представляет собой характеристику гетерофазной флюктуации, в которой образовывается полимерный кристалл.

На основании полученного выражения можно заключить, что конечная степень кристалличности зависит как от температуры, так и от характеристики гетерофазных флюктуаций, существующих в расплаве, т. е. от предыстории расплава полимера. Скорость роста полимерного кристалла по оси c будет описываться выражением

$$\dot{N} = \dot{N}_0 \exp \left[-\frac{E + \Delta F_{0,m}}{kT} - \frac{A_m}{kT(\lambda_{\infty} - X)^{m-1}} \right] \quad (37)$$

Проведенное исследование скорости роста кристаллов в полимерах показало, что рост по радиусу сферолита зависит только от температуры, а скорость роста по оси c зависит как от температуры, так и от достигнутой степени кристалличности.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11-X-1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *L. Манделькерн*, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 336.
2. *D. Turnbull, J. C. Fisher*, J. Chem. Phys., 7, 71, 1949.
3. *M. Fixman*, J. Chem. Phys., 23, 1656, 1955.
4. *X. Кейт*, В кн. Физика и химия твердого состояния органических соединений, «Мир», 1967.