

7. М. В. Шаблыгин, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1968.
 8. С. Г. Ефимова, М. В. Шаблыгин, М. М. Иовлева, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б19, 69, 1977.
 9. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 224, 398, 1975.
-

УДК 541.64:532.78

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ОДНОМЕРНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Доценко И. С., Танцюра Т. П.

Для анализа распределения интенсивности в малоугловых рентгенодифракционных максимумах от ориентированных полимеров широко применяется метод модельных расчетов [1—5]. За модель ориентированного частично-кристаллического полимера выбрана фибрилла (протяженная линейная система с чередующимися вдоль ее оси кристаллическими и аморфными областями различной электронной плотности). Наиболее полно особенности внутренней организации фибрилл учтены в расчетах, выполненных Цванкиным [6, 7]. В этих работах при построении модели фибриллы исходили из предположения о том, что дисперсия продольных размеров кристаллических областей незначительна и нерегулярность распределения их центров вдоль фибриллы связана с колебаниями размеров аморфных прослоек. Однако приведенные в работе [8] данные по оценке дисперсности продольных размеров кристаллитов из анализа профиля большеуглового меридионального рефлекса дают значения для относительного среднеквадратичного отклонения размеров кристаллитов порядка 0,20—0,33. Поэтому представляет интерес определить функцию распределения продольных размеров кристаллитов.

В данной работе, исходя из определенных представлений о процессе кристаллизации в одномерном пространстве, определен вид функции распределения кристаллитов по размерам. Рассматриваемая система принимается одномерной, так как вытянута вдоль определенного направления и ее продольные размеры намного больше поперечных. Свойства вещества во всех точках одного и того же поперечного сечения принимаются одинаковыми. В такой системе образование центров кристаллизации происходит по продольной оси. Примером реализации этого случая может служить кристаллизация полимеров из расплава, подвергаемого одноосным деформациям.

Выделим некоторый участок рассматриваемой системы длиной L . В дальнейшем будем рассматривать кристаллизацию на этом участке.

Пусть процесс кристаллизации в результате изменения внешних условий начался в момент $t_0=0$. Предположим, что число центров кристаллизации, образующихся за время dt , пропорционально длине, занимаемой жидкой фазой в момент t . Обозначим через $l(t)$ общую длину, заполненную твердой фазой (кристаллитами) в момент t . Тогда

$$dN(t) = n[L - \gamma l(t)]dt, \quad (1)$$

где $N(t)$ — число центров кристаллизации в момент t , n — число центров кристаллизации, образующихся на единице длины жидкой фазы в единицу времени (предполагается, что $n=\text{const}$), γ — «коэффициент усадки», т. е. отношение длин $\Delta l_2/\Delta l_1$, занимаемых некоторой массой Δm вещества в твердой и жидкой фазах.

Обозначим через v скорость роста отдельного кристаллита (предполагается, что $v=\text{const}$). Очевидно, что

$$\frac{dl(t)}{dt} = vN(t) \quad (2)$$

Перепишем (1) в виде

$$\frac{dN(t)}{dt} = n[L - \gamma l(t)] \quad (1')$$

и продифференцируем это равенство по времени. Затем, используя (2), получим

$$\frac{d^2N}{dt^2} + \omega^2 N = 0, \quad (3)$$

где $\omega^2 = nv\gamma$.

Решение уравнения (3) с учетом условий $N(0) = 0$, $l(0) = 0$ имеет вид $N(t) = nL/\omega \sin \omega t$. Далее из (1') получим $l(t) = L\gamma(1 - \cos \omega t)$.

Предположим, что процесс кристаллизации прекращается в момент t_1 в результате резкого изменения внешних условий. Тогда общее число кристаллитов на участке L равно $N_1 = (nL/\omega) \sin \omega t_1$.

Плотность вероятности образования кристаллита в момент времени t запишется в виде

$$W(t) = \frac{1}{N_1} \frac{dN(t)}{dt}$$

или

$$W(t) = \frac{nL}{N_1} \cos \omega t_1$$

Выражение $W(t)dt$ имеет смысл вероятности того, что наугад выбранный в системе кристаллит зародился в интервале времени $(t, t+dt)$.

Если через $\tau = t_1 - t$ обозначить время, в течение которого рос кристаллит, то

$$W(\tau) = \frac{nL}{N_1} \cos[\omega(t_1 - \tau)],$$

есть плотность вероятности, то кристаллит от момента зарождения до конца кристаллизации рос в течение времени τ .

Учитывая, что размер кристаллита $x = vt$ и что $\tau_{\max} = t_1$, получим функцию распределения кристаллитов по размерам

$$W(x) = \begin{cases} \frac{nL}{N_1 v} \cos \left[\omega \left(t_1 - \frac{x}{v} \right) \right], & 0 \leq x \leq vt_1 \\ 0 & , x > vt_1 \end{cases}$$

или

$$W(x) = \begin{cases} D \cos(\alpha - \beta x), & 0 \leq x \leq \alpha/\beta \\ 0 & , x > \alpha/\beta \end{cases} \quad (4)$$

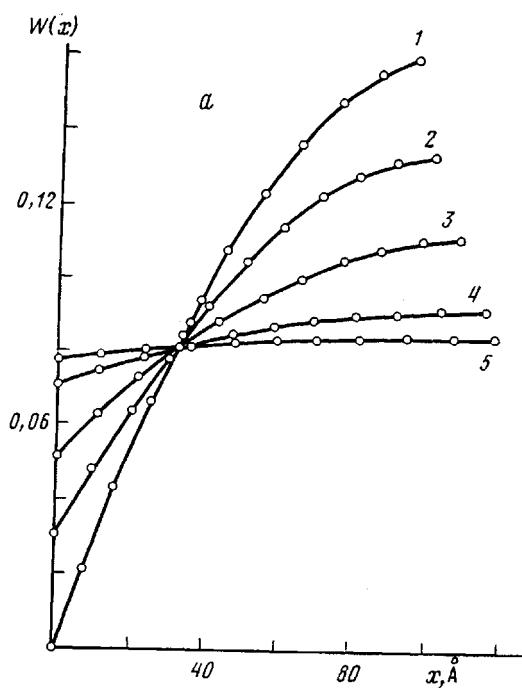
где

$$D = nL/N_1 v, \alpha = \omega t_1, \beta = \omega/v.$$

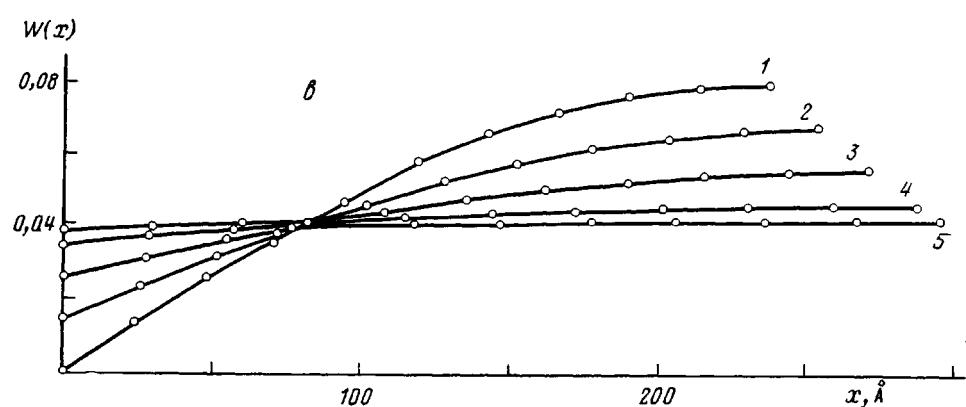
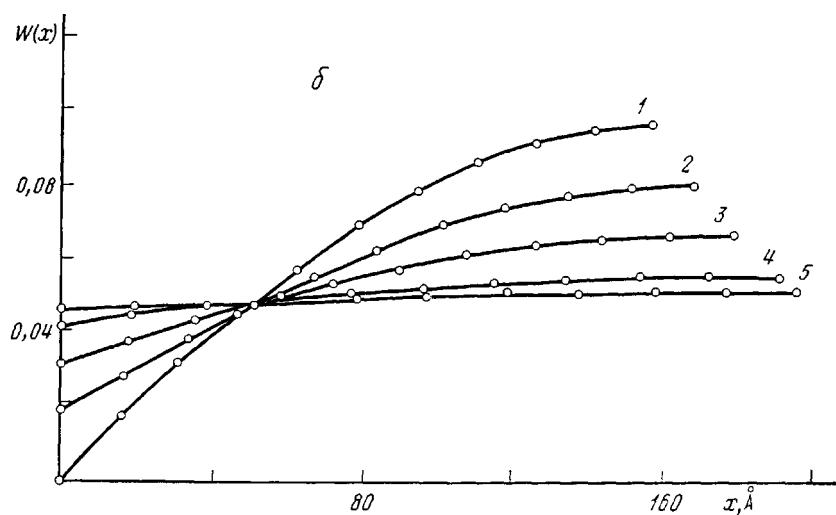
Следует заметить, что полученное распределение не учитывает подавления роста одних кристаллитов другими.

На функцию (4) накладывается условие нормировки

$$\int_0^{\alpha/\beta} W(x) dx = 1 \quad (5)$$



Функция распределения кристаллитов по размерам для $\langle x \rangle = 60$ (а), 100 (б) и 120 \AA (в) в зависимости от величины дисперсии $S^2 = k\langle x \rangle^2$ для следующих значений k : 0,15 (1); 0,20 (2); 0,25 (3); 0,30 (4) и 0,25 (5)



Таким образом, для описания распределения кристаллитов по размерам достаточно задать два независимых параметра. В качестве таких параметров можно выбрать среднее значение размеров кристаллитов и дисперсию

$$\langle x \rangle = \int_0^{\alpha/\beta} x W(x) dx, \quad (6)$$

$$S^2 = \int_0^{\alpha/\beta} (x - \langle x \rangle)^2 W(x) dx \quad (7)$$

Равенства (5), (6) и (7) после интегрирования и преобразований приводят к следующим соотношениям:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{S^2}{\langle x \rangle^2} = \operatorname{ctg}^2 \frac{\alpha}{2} \left[\frac{1}{\cos \frac{\alpha}{2}} \left(\frac{\alpha}{\sin \frac{\alpha}{2}} - \frac{1}{\cos \frac{\alpha}{2}} \right) - 1 \right] \\ \beta = \frac{\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}}{\langle x \rangle} \end{array} \right. \quad (8)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta = \frac{\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}}{\langle x \rangle} \\ D = \frac{\beta}{\sin \alpha} \end{array} \right. \quad (9)$$

$$D = \frac{\beta}{\sin \alpha} \quad (10)$$

Равенство (8) позволяет найти α (численно) по известным S и $\langle x \rangle$, затем из (9) и (10) находим β и D .

Видно, что если $\alpha \ll 1$, то

$$W(x) = \begin{cases} \frac{\beta}{\alpha}, & 0 \leq x \leq \alpha/\beta \\ 0, & x > \alpha/\beta \end{cases} \quad (11)$$

Из (11) следует, что равновероятное распределение размеров кристаллитов является частным случаем распределения (4). При этом

$$\langle x \rangle = \frac{\alpha}{2\beta}, \quad S^2 = \frac{1}{3} \langle x \rangle^2, \quad (12)$$

т. е. S и $\langle x \rangle$ перестают быть независимыми параметрами.

На рисунке приведены графики функций распределения (4) для значений $\langle x \rangle$ соответственно 60, 100 и 120 Å. Для каждого значения $\langle x \rangle$ приведены графики, соответствующие $S^2 = k \langle x \rangle^2$, где $k=0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,32$. При $S^2 = \langle x \rangle^2 \cdot 0,32$, как это видно из графика, распределение близко к равновероятному, что согласуется с (12). При $k=0,15; 0,20; 0,25$ распределение существенно отличается от равновероятного.

Киевский государственный
университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
18 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.
2. R. Hosemann, S. Bagchi, Direct Analysis of Diffraction by matter, Amsterdam, 1962.
3. C. Reinhold, E. W. Fischer, A. Peterlin, J. Appl. Phys., 35, 71, 1964.
4. Б. А. Ашеров, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A18, 1748, 1976.
5. H. G. Kilian, W. J. Wenig, Makromolec. Sci. Phys., R9, 463, 1974.
6. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 6, 2078, 1964.
7. Д. Я. Цванкин, Кристаллография, 14, 431, 1969.
8. В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, Надмолекулярная структура полимеров, «Химия», 1977, стр. 103.