

**О РАСЧЕТЕ ВЕЛИЧИНЫ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ
ЭНЕРГИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА КРИСТАЛЛ — РАСПЛАВ
ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА**

Романкевич О. В., Френкель С. Я.

Существующие методы расчета термодинамических параметров кристаллизации полимеров из расплава приводят к расхождениям в величинах поверхностной свободной энергии на границе раздела кристалл — расплав, рассчитанных по результатам определения температурных зависимостей скорости роста сферолитов и гомогенной нуклеации в переохлажденных расплавах полимеров. В частности, для ПЭ величина торцевой межфазной свободной поверхностной энергии изменяется в пределах от $5,4 \cdot 10^{-2}$ (температурная зависимость скорости роста сферолитов) до $1,6 - 1,7 \cdot 10^{-1}$ Дж/м² (температурная зависимость скорости гомогенного зародышеобразования) [1, 2]. В данной работе делается попытка объяснить причины имеющихся расхождений.

С позиций термокинетического подхода [3, 4] кристаллизация полимеров может привести в зависимости от условий ее проведения к различным конформационным кристаллическим модификациям, отличающимся величиной мольной свободной энергии кристаллов при неизменности параметров субъячейки [5]. Кристаллизация со складыванием цепей приводит к образованию кристаллических конформационных модификаций, у которых при общем типе структуры $L_k < L_n$ (L_k — большой период или период идентичности (по работе [6]) в направлении оси цепи складчатых кристаллов, L_n — длина цепи макромолекулы) различны число складок на макромолекулу i и строение торцевой поверхности j , что приводит к различной зависимости мольной свободной энергии кристаллов ij -конформационных кристаллических модификаций от температуры (и соответственно к различным величинам равновесной температуры плавления).

Поскольку ij -конформационные кристаллические модификации относятся к различным фазам, каждой из них соответствует своя кривая на зависимости изменения свободной энергии образования зародыша критических размеров от температуры кристаллизации. Прямым экспериментальным подтверждением вышесказанного является кристаллизация низкомолекулярных фракций полиэтиленоксида и ПЭ [7, 8], при которой наблюдали по мере понижения температуры кристаллизации переход от кристаллизации с образованием кристаллов с выпрямленными цепями макромолекул (КВЦ) к росту кристаллов сначала с одной, а затем с несколькими складками на макромолекулу. Подобный переход однозначно свидетельствует о различной температурной зависимости частоты появления зародышей КВЦ и кристаллов с различной степенью складывания макромолекулы.

Применение обычного приближения позволяет рассчитать величину изменения свободной энергии на единицу объема при кристаллизации с образованием соответствующей конформационной кристаллической модификации:

при однократном складывании

$$\Delta g_{v, 1j} = \frac{\Delta T_{1j}}{T_{пл, 1j}} \cdot \Delta H_{пл, 1j},$$

при двукратном складывании

$$\Delta g_{v, 2j} = \frac{\Delta T_{2j}}{T_{пл, 2j}} \cdot \Delta H_{пл, 2j},$$

для произвольной i, j -конформационной кристаллической модификации при $L_k < L_u$

$$\Delta g_{v, ij} = \frac{\Delta T_{ij}}{T_{пл, ij}} \cdot \Delta H_{пл, ij},$$

для конформационной кристаллической модификации $L_k = L_u$

$$\Delta g_{v, L_k = L_u} = \frac{\Delta T_{L_k = L_u}}{T_{пл, L_k = L_u}} \cdot \Delta H_{пл, L_k = L_u}, \quad (1)$$

где $\Delta g_{v, ij}$; $\Delta g_{v, 2g}$; $\Delta g_{v, ij}$; $\Delta g_{v, L_k = L_u}$ — изменение свободной энергии на единицу объема при образовании кристаллов соответствующей конформационной кристаллической модификации; ΔT и $T_{пл}$ — величина переохлаждения и температура плавления, $\Delta H_{пл}$ — изменение энталпии на едини-

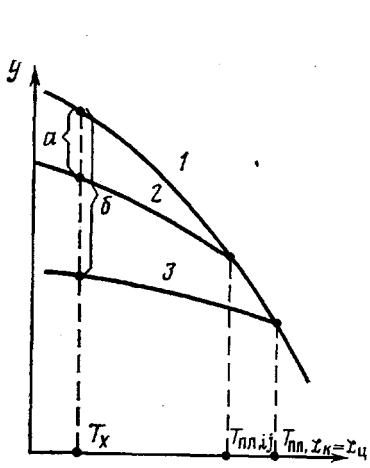


Рис. 1

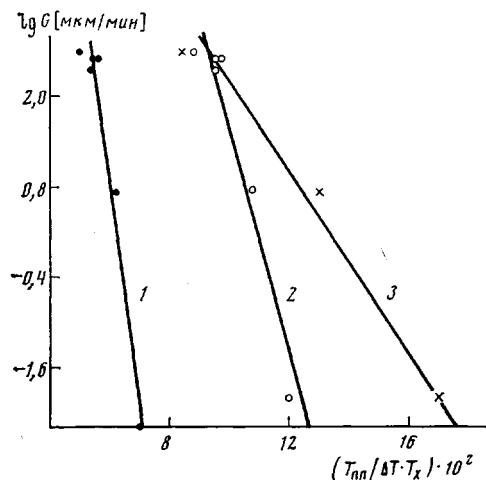


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость изменения свободной энергии полимера g от типа образующейся конформационной кристаллической модификации при кристаллизации полимера из переохлажденного расплава: a — изменение свободной энергии при образовании ij -конформационной кристаллической модификации типа $L_k < L_u$ ($\Delta g_{v, ij}$); b — изменение свободной энергии при образовании кристаллов типа $L_k = L_u$ ($\Delta g_{v, L_k = L_u}$).

T_x — температура кристаллизации; $T_{пл, L_k = L_u}$ при молекулярном весе, стремящемся к бесконечности, совпадает с равновесной температурой плавления полимера по терминологии работ [1, 2, 9, 10]: 1 — зависимость свободной энергии расплава полимера от температуры; 2 — $g=f(T)$ для ij -конформационной кристаллической модификации со структурой $L_k < L_u$; 3 — $g=f(T)$ для конформационной кристаллической модификации типа $L_k = L_u$ (КВЦ)

Рис. 2. Зависимость $lg G$ (G — линейная скорость роста) от $T_{пл}/(\Delta T)T_x$: 1 — $T_{пл} = 415$ К; 2 — $T_{пл} = (T_{пл} + T_x)/2$, где $T_{пл} = 415$ К; 3 — $T_{пл} = 406$ К

цу объема при плавлении кристаллов соответствующей конформационной кристаллической модификации.

При бесконечно большой степени полимеризации величины $T_{пл, L_k = L_u}$ и $\Delta H_{пл, L_k = L_u}$ в уравнении (1) совпадают с величинами равновесной температуры плавления полимера и изменения энталпии при плавлении совершенного кристалла, которые обычно используются [1, 2, 9, 10] в расчетах параметров процесса кристаллизации (например, по температурной зависимости скорости роста сферолитов, состоящих из кристаллов типа $L_k < L_u$). Использование величины $\Delta g_{v, L_k = L_u}$ при обработке экспериментальных данных по кинетике кристаллизации, проходящей с образованием складчатых кристаллов полимера, вместо величины $\Delta g_{v, ij}$ (рис. 1) приводит к существенному завышению величины $(\sigma_e)_j$ или $(\sigma^2 \sigma_e)_j$, опре-

деляемых для кристаллов типа $L_k < L_n$ (σ_e и σ — торцевая и боковая поверхностные свободные энергии на границе раздела кристалл — расплав соответственно).

Изменение свободной энергии при образовании зародыша критических размеров при гомогенной нуклеации в полимере Δg_N^* описывается выражением [1, 10]

$$\Delta g_N^* = \frac{32\sigma_e^2 T_{pl}^2}{\Delta H_{pl}^2 (\Delta T)^2}$$

Это выражение выведено из общих термодинамических соображений с использованием предположения только о форме зародыша. В связи с этим оно может быть использовано для любой ij -конформационной кри-

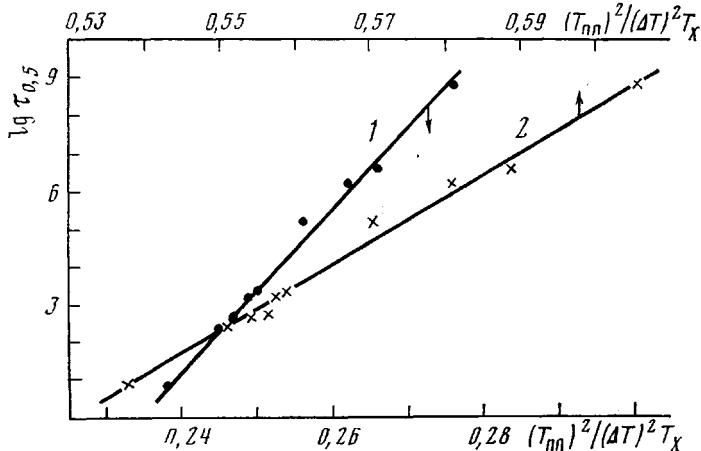


Рис. 3. Зависимость $lg \tau_{0,5}$ ($\tau_{0,5}$ — полупериод кристаллизации) от $(T_{pl})^2 / (\Delta T)^2 T_x$ при $T_{pl}=403$ К (1) и при $T_{pl}=(T_{pl}+T_x)/2$, $T_{pl}=415$ К (2)

сталлической модификации типа $L_k < L_n$. Для данного случая

$$\Delta g_{N, ij}^* = \frac{32\sigma_e^2 \sigma_{ej} (T_{pl, ij})^2}{(\Delta H_{pl, ij})^2 (\Delta T_{ij})^2} \quad (2)$$

Соответственно для линейной скорости роста сферолитов

$$\Delta g_{g, ij} = \frac{4b_0 \sigma \sigma_{ej} (T_{pl, ij})}{(\Delta H_{pl, ij})(\Delta T_{ij})} \quad (3)$$

Определение величин $T_{pl, ij}$ и $\Delta H_{pl, ij}$ для бесконечно больших кристаллов ij -конформационной кристаллической модификации, не содержащих внутренних неравновесных дефектов, представляет большие трудности.

Хорошим приближением для $\Delta H_{pl, ij}$ является

$$\Delta H_{pl, ij} = \alpha \Delta H_{pl, L_k=L_n},$$

где α — величина, рассматриваемая в работах [11, 12] как степень кристалличности и определяемая по соотношению экспериментально измеренной энталпии плавления и энталпии плавления совершенного кристалла бесконечных размеров со структурой типа $L_k=L_n$. Величина $T_{pl, ij}$ в первом приближении может быть определена по эмпирическому соотношению [10]

$$T_{pl, ij} = \frac{T_{pl, L_k=L_n} + T_x}{2},$$

где T_x — температура кристаллизации.

Подставляя выражения для $T_{\text{пл}, ij}$ и $\Delta H_{\text{пл}, ij}$ в уравнения (2) и (3), получаем

$$\Delta g_{N, ij}^* = \frac{32\sigma^2\sigma_{ej}(T_{\text{пл}, L_K=L_\Pi})^2}{(\Delta H_{\text{пл}, L_K=L_\Pi})^2(\Delta T_{L_K=L_\Pi})^2} \cdot \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2 \quad (4)$$

$$\Delta g_{g, ij}^* = \frac{4b_0\sigma\sigma_{ej}(T_{\text{пл}, L_K=L_\Pi})}{(\Delta H_{\text{пл}, L_K=L_\Pi})(\Delta T_{L_K=L_\Pi})} \cdot \frac{\beta}{\alpha}, \quad (5)$$

где $\beta = (T_{\text{пл}, L_K=L_\Pi} + T_x)/(T_{\text{пл}, L_K=L_\Pi})$.

Как следует из уравнений (4) и (5), величины $\sigma^2\sigma_{ej}$ и $\sigma\sigma_{ej}$ для складчатой кристаллизации полимеров, определенные с использованием $\Delta H_{\text{пл}, L_K=L_\Pi}$ и $T_{\text{пл}, L_K=L_\Pi}$ для кристаллов бесконечных размеров со структурой типа $L_K=L_\Pi$, являются завышенными в $(\beta/\alpha)^2$ и β/α раз соответственно.

При кристаллизации из расплава достаточно высокомолекулярных образцов ПЭ $\alpha=0,3-0,5$ [11, 12], $2>\beta>1,8$; отсюда $\beta/\alpha=3,7-6$. Расчеты с использованием $(\Delta H_{\text{пл}, L_K=L_\Pi})$, $(T_{\text{пл}, L_K=L_\Pi})$, основанные на данных о кинетике роста сферолитов ПЭ, дают величину $\sigma\sigma_{ej}=5,4 \cdot 10^{-4}$ Дж²/м⁴; расчеты, основанные на температурной зависимости скорости образования гомогенных зародышей, приводят к $\sigma^2\sigma_{ej}=1,5 \cdot 10^{-5}$ Дж³/м⁶ (при $T_{\text{пл}, L_K=L_\Pi}=-415$ К) [1]. Пересчет этих величин с учетом поправок $(\beta/\alpha)^2$ и β/α соответственно при $\sigma=1 \cdot 10^{-2}$ Дж/м² приводит к значениям σ_{ej} для ПЭ в пределах от $9 \cdot 10^{-3}$ до $15 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² (скорость роста сферолитов), от $4 \cdot 10^{-3}$ до $11 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² (температура зависимость скорости образования гомогенных зародышей).

На рис. 2 в координатах $\lg G=f(T_{\text{пл}}/T_x\Delta T)$ приведены данные работы [13] по скорости роста сферолитов ПЭ. Использование температуры плавления, определенной в прямом эксперименте [13], и температуры, соответствующей плавлению совершенного кристалла ПЭ со структурой типа $L_K=L_\Pi$, приводит к различающимся в существенной степени величинам σ_{ej} . При температуре плавления, соответствующей складчатой природе кристаллов ПЭ в сферолитах, и $\alpha=0,74$ [11] величина σ_{ej} равна $10,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² (при $\sigma=9,6 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²). Расчет традиционным методом с использованием температуры плавления и энталпии плавления конформационной кристаллической модификации типа $L_K=L_\Pi$ приводит к $\sigma_{ej}=-57 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

На рис. 3 в координатах $\lg \tau_{0,5}=f[T_{\text{пл}}^2/T_x(\Delta T)^2]$ приведены данные работы [1] по температурной зависимости скорости гомогенного зародышеобразования ПЭ. При температуре плавления, равной 403 К, и $\alpha=0,3-0,5$ получаемое в результате расчета значение σ_{ej} лежит в пределах $7,5 \cdot 10^{-3}-19 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Расчет с использованием величин $T_{\text{пл}, L_K=L_\Pi}$ и $\Delta H_{\text{пл}, L_K=L_\Pi}$ дает $\sigma_{ej}=153 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Таким образом, учет возможности существования конформационных кристаллических модификаций ПЭ при обработке данных, полученных с использованием различных методов исследования кинетики кристаллизации ПЭ, позволяет получить при использовании данных метода «капель» и температурной зависимости скорости роста сферолитов согласующиеся по порядку величины значения межфазной торцевой свободной поверхности энергии ПЭ.

Полученные нами величины σ_e для ПЭ существенно отличаются от величин, оцениваемых с помощью соотношения (4), учитывающего наличие гомо-связей в регулярной складке

$$\sigma_e = \sigma_{e0} + \frac{q}{2ab},$$

где q — работа цепного складывания, ab — площадь поперечного сечения макромолекулы, σ_{e0} — поверхность свободная энергия в отсутствие цепного складывания.

Применение подобного соотношения предполагает, что регулярная складка входит в межфазный слой, определяющий величину межфазной поверхностной энергии на границе раздела торцевая поверхность кристалла — расплав. Правомочность этого предположения может быть проверена путем использования подобия некоторых черт строения молекулярных кристаллов n -парафинов и складчатых кристаллов полимеров с регулярной складкой.

Упорядоченность в направлении оси цепи в кристаллах n -парафинов характеризуется двумя параметрами: периодом идентичности в расположении повторяющихся звеньев (параметр субъячейки) и большим периодом или истинным периодом идентичности L , определяющим период трансляции в направлении оси цепи молекулы парафина как целого. Концевые группы молекулы n -парафина входят в объем кристалла; известен их вклад как в величину периода идентичности (большой период), так и в термодинамические свойства кристаллов n -парафинов [10, 14].

Для складчатых кристаллов ПЭ с регулярной складкой (5 звеньев $-\text{CH}_2-$) большой период, как и в молекулярных кристаллах парафинов, определяет период трансляции пластины складок в складчатом кристалле полимера вдоль оси цепи, что убедительно демонстрируется микрофотографиями единичных кристаллов полимеров, выросших по механизму винтовой дислокации. В подобных кристаллах складка входит в объем кристалла; методом малоугловой рентгенографии может быть оценена доля длины складки в направлении оси цепи от величины большого периода. В связи с этим использование соотношения (5) для расчета свободной поверхностной энергии на границе раздела торцевая поверхность кристалла — расплав неправомочно.

Наличие гош-связей в складке является одной из причин отличия термодинамических свойств складчатых кристаллов с регулярным складыванием, в частности энталпии, от кристаллов с выпрямленными цепями макромолекул.

Складчатые кристаллы ПЭ, образующие группу $L_k < L_u$ конформационных кристаллических модификаций ПЭ, являются метастабильными по отношению к кристаллам с выпрямленными цепями макромолекул ($L_k = L_u$) [5]. Термодинамические свойства метастабильных модификаций, в том числе удельная межфазная свободная поверхностная энергия на границе раздела кристалл — расплав, являются промежуточными между термодинамическими свойствами кристаллов типа $L_k = L_u$ и термодинамическими свойствами переохлажденного расплава. В зависимости от структуры области складок величина σ_{e0} ПЭ может меняться в достаточно широких пределах: от $10 \cdot 10^{-3} - 15 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² (кристаллизация расплава в области 353 К) до $120 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² [5] (кристаллы с выпрямленными цепями макромолекул).

ЛИТЕРАТУРА

1. Горник Ф., Росс Г., Фроулэн Л. Исследование образования зародышей в полиэтилене методом капель.— В кн.: Физическая химия полимеров за рубежом. М.: Мир, 1970, с. 51.
2. Ross G. S., Frolen L. Homogeneous nukleation in polyethylene: molecular weight dependence.— J. Res. Nat. Bur. Stand. A, 1975, v. 79, № 6, p. 701.
3. Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К. Термодинамическое описание взаимосвязи структуры и реологических свойств конденсированных полимерных систем.— В кн.: Релаксационные явления в полимерах. Л.: Химия, 1972, с. 234.
4. Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К. Термокинетика и морфология структурообразования в полимерных системах.— В кн.: Теория формирования химических волокон. М.: Химия, 1975, с. 91.
5. Романкевич О. В., Френкель С. Я. Конформационные модификации и равновесная температура плавления кристаллического полиэтилена.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2417.

6. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971, с. 424.
7. Arlie J. P., Spegt P., Skoulios A. Etude de la cristallisation des polymères. II. Structure lamellaire et repliement des chaînes du polyoxyéthylène. — Makromolek. Chem., 1967, B. 104, № 2373, S. 212.
8. Anderson F. R. Morphology of isothermally bulk-crystallized linear polyethylene. — J. Appl. Phys., 1964, v. 35, № 1, p. 64.
9. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. Л.: Химия, 1966, с. 336.
10. Hoffman J. D. Theoretical aspects of polymer crystallization with chain folds: bulk polymers. — SPE Trans., 1964, v. 4, № 4, p. 315.
11. Mandelkern L., Allen A., Gopalan M. The enthalpy of fusion of linear polyethylene. — J. Phys. Chem., 1968, v. 72, № 1, p. 309.
12. Barrales-Rienda J. M., Fatou J. M. G. Effect of molecular weight on the rate of crystallization of polyethylene fractions of high undercooling. — Polymer, 1972, v. 13, № 8, p. 407.
13. Price F. P. Spherulite growth rates in polyethylene crosslinked with high energy electrons. — J. Phys. Chem., 1960, v. 64, № 1, p. 169.
14. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969, с. 420.

Киевский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
26.V.1980

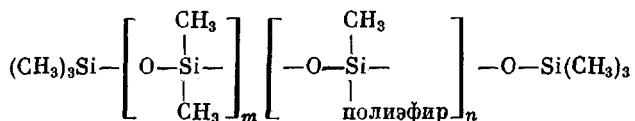
УДК 541.64:647.1'128:543.544

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА И ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ

*Вахтина И. А., Андреев А. П., Ковылина Г. Д.,
Тараканов О. Г.*

В настоящее время тонкослойная хроматография используется для анализа полидисперсности полимеров [1, 2], определения распределения по типам функциональности и композиционной неоднородности олигомерного сырья для производства полиуретанов [3, 4]; она может оказаться полезной и при определении различных примесей в промышленных полимерах.

В данной работе тонкослойную хроматографию применяли для определения неоднородности по составу кремнийорганических соединений, используемых в качестве пеностабилизаторов в полиуретановых композициях и представляющих собой привитые сополимеры полидиметилсилоксана и простого полиэфира общей формулы



Значения m и n задаются в процессе синтеза. В качестве полиэфиров используют гомополимеры окиси этилена с $M=500$ или статистические сополимеры окиси этилена с окисью пропилена (1:1), имеющие $M=1600$ или 2500. Полиэфиры этого типа имеют узкое ММР.

В работах [5, 6] показано, что исследуемые сополимеры имеют широкое распределение по числу привитых полиэфирных блоков. Возрастание ММ пропорционально числу привитых полиэфирных блоков, так как для фракции полидиметилсилоксана

разной ММ сохраняется постоянное соотношение звеньев $-O-Si-$ и звеньев с активными водородами, по которым прививается полиэфирный блок

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H \\ | \\ Si-O- \\ | \\ CH_3 \end{array}$$