

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ ЗАРОДЫШЕЙ

Романкевич О. В.

Изменение свободной энергии в однокомпонентной системе при возникновении вновь образующихся поверхностей вторичного зародыша

учитывалось с помощью выражения $\sum_{j=1}^y N_j s (\mu_j - \mu)$, где N_j — число

молей вещества на разделяющей поверхности Гиббса, соответствующей j -й вновь образующейся поверхности зародыша, y — число поверхностей зародыша с отличающейся ретикулярной плотностью, μ_j и μ — химические потенциалы разделяющей поверхности Гиббса и среды, окружающей зародыш, соответственно. Показано, что при термодинамическом равновесии изменение свободной энергии при образовании вторичного зародыша равно нулю, критические размеры вторичного зародыша не являются функцией переохлаждения.

Описание температурной зависимости скорости роста сферолитов полимеров наталкивается на определенные трудности [1—3]. При рассмотрении механизма роста сферолитов полимеров исследуются процессы кристаллизации, у которых лимитирующей стадией является вторичное или третичное зародышеобразование [1]. При этом принимается, что в однокомпонентной системе изменение свободной энергии при переходе макромолекул из расплава в межфазный переходный слой на границе раздела кристалл — расплав является положительной величиной во всей температурной области кристаллизации, включая равновесную температуру плавления $T_{\text{пл}}$ полимерного кристалла [1]. Подобное положение сложилось в результате представления свободной энергии разделяющей поверхности Гиббса в изотермо-изохорических условиях в виде [1, 4, 5]

$$F^s = N^s \mu^s + \sigma_n A$$

с последующим использованием предположения о том, что $N^s = 0$ (надстрочный индекс s относится к величинам, характеризующим разделяющую поверхность Гиббса, F , N , μ — свободная энергия Гельмгольца, число молей, изобарный химический потенциал, σ_n — поверхностное натяжение, A — площадь поверхности). Предположение о величине $N^s = 0$ ведет к $F^s = \sigma_n A$. Поскольку на межфазной границе при термодинамическом равновесии поверхностное натяжение для системы кристалл — расплав имеет конкретную положительную величину, рассчитываемое с использованием предположения о $N^s = 0$, изменение свободной энергии при образовании вторичного зародыша в условиях равновесия расплав — кристалл полимера ($T_{\text{пл}}$) является положительной величиной.

Неправомочность использования предположения о величине $N^s = 0$ при расчете изменения свободной энергии в случае образования зародыша вытекает из следующего. В однокомпонентной системе при изотермо-изобарических условиях свободная энергия разделяющей поверхности Гиббса может быть описана выражением [4, 5]

$$g^s = N^s \mu_v^s - \sigma_n A,$$

где μ_v — изохорный химический потенциал. При $N^s = 0$, $y^s = -\sigma_n A$. В этом случае использование классического подхода [4] приводит к парадокльному выводу о том, что в изотермо-изобарических условиях даже при $T_{\text{пл}}$ образование зародыша кристаллизации сопровождается отрицатель-

ным изменением свободной энергии. В связи с изложенным выше цель данной работы можно сформулировать как рассмотрение термодинамики вторичного зародышеобразования при последовательном использовании подхода Гиббса к описанию поверхностных явлений с представлением F^* в виде

$$F^* = N^* \mu_v^* \quad (1)$$

В изотермо-изохорических условиях свободная энергия расплава до образования вторичного когерентного зародыша равна

$$F_1 = \sum_{i=1}^x N_i \mu_{v_i} \quad (2)$$

где x — число компонентов в расплаве. После образования зародыша

$$F_2 = F^\alpha + F^\beta + F^* = \sum_{i=1}^x N_i^\alpha \mu_{v_i}^\alpha + \sum_{i=1}^x N_i^\beta \mu_{v_i}^\beta + \sum_{i=1}^x \sum_{j=1}^y N_{ij}^* \mu_{v_{ij}}^*, \quad (3)$$

где надстрочные индексы α и β обозначают величины, относящиеся к вторичному когерентному зародышу и окружающему его расплаву после образования зародыша; y — число вновь образующихся поверхностей вторичного зародыша с отличающейся величиной ретикулярной плотности;

$N_i = N_i^\alpha + N_i^\beta + \sum_{j=1}^y N_{ij}^*$. В уравнениях (2) и (3) опущены члены, соответствующие кристаллической подложке, так как в расчете изменения свободной энергии при образовании вторичного когерентного зародыша можно принимать, что состояние кристаллической подложки не изменяется.

В работах по кинетике роста сферолитов полимеров много внимания уделяется природе реально существующего переходного слоя, возникающего в процессе зародышеобразования, на границе раздела торцевая складчатая поверхность кристалла — расплав (см., например, работы [6, 7]). В методе Гиббса реальный переходный межфазный слой заменяется математической абстракцией — разделяющей поверхностью, не имеющей толщины (а следовательно, и какой-либо структуры). По этой причине уравнение (3) описывает полимерные зародышы с любой структурой складчатой поверхности: гладкой (с соседним входом), с различной степенью дефектности, со структурой, соответствующей модели распределительного щита. То или иное изменение структуры переходного межфазного слоя при зародышеобразовании по сравнению с границей раздела совершенный кристалл — расплав (при аналогичном переохлаждении или пересыщении) в рамках подхода Гиббса приведет к изменению величины μ_{ij}^* , но не вида уравнения (3).

Необходимо подчеркнуть, что в соответствии с подходом Гиббса к описанию поверхностных явлений областям переходного слоя по обе стороны от разделяющей поверхности приписываются объемные термодинамические свойства контактирующих фаз, а самой разделяющей поверхности — такие избыточные величины термодинамических параметров, чтобы в целом получить правильное описание термодинамических свойств реально существующего переходного слоя [4, 5, 8, 9]. Таким образом, используя подход Гиббса, необходимо считать, что не только объем зародыша, но и часть переходного слоя с его стороны обладает свойствами макроскопического кристалла. В принципе возможное влияние малости размеров зародыша на термодинамические свойства учитывается в уравнении (3) величиной μ_{ij}^* . Равенство температур плавления зародыша (вне зависимости от его размеров) и макроскопического кристалла (равенство химических потенциалов вещества зародыша под разделяющей поверхностью и макроскопического кристалла предопределяет равенство температур плавления) является основой применения приближений типа [1, 2, 10–12]

$$\Delta g_{\text{пл}} = \frac{\Delta H \Delta T}{T} \quad (4)$$

для расчета части изменения свободной энергии при образовании зародыша, связанной с объемом зародыша, при температуре кристаллизации ($\Delta g_{\text{пл}}$, ΔH – изменение мольной свободной энергии и мольной энталпии при плавлении, ΔT – переохлаждение).

Используя уравнения (2) и (3), получим изменение свободной энергии Гельмгольца при образовании вторичного когерентного зародыша в многокомпонентной системе (в этом случае $\mu_{vi}^{\beta} \neq \mu_{vi}$ [9])

$$\Delta F = \sum_{i=1}^x N_i^{\alpha} (\mu_{vi}^{\alpha} - \mu_{vi}) + \sum_{i=1}^x N_i^{\beta} (\mu_{vi}^{\beta} - \mu_{vi}) + \sum_{i=1}^x \sum_{j=1}^y N_{ij}^s (\mu_{vij}^s - \mu_{vi}) \quad (5)$$

Для однокомпонентной системы ($\mu_v^{\beta} = \mu_v$)

$$\Delta F = N_v^{\alpha} (\mu_v^{\alpha} - \mu_v) + \sum_{j=1}^y N_j^s (\mu_{vj}^s - \mu_v) \quad (6)$$

Сомножители $(\mu_{vij}^s - \mu_{vi})$ и $(\mu_{vj}^s - \mu_v)$ в уравнениях (5) и (6) учитывают, что в случае кристаллизации переохлажденного расплава помимо изменения свободной энергии при переходе переохлажденный кристалл – расплав происходит изменение свободной энергии при переходе части вещества из переохлажденного расплава в межфазный переходный слой на границе раздела кристалл – расплав.

При равновесии в многокомпонентной системе $\mu_{vi}^{\alpha} = \mu_{vi}^{\beta} = \mu_{vij}^s$

$$\Delta F = \sum_{i=1}^x N_i (\mu_{vi}^{\alpha} - \mu_{vi}) = \sum_{i=1}^x N_i (\mu_{vi}^{\beta} - \mu_{vi}) = \sum_{i=1}^x N_i (\mu_{vij}^s - \mu_{vi}) \quad (7)$$

В однокомпонентной системе при $\mu_v^{\alpha} = \mu_v^{\beta} = \mu_{vj}^s$

$$\Delta F = 0 \quad (8)$$

В изотермо-изобарических условиях для вторичного когерентного зародыша подобным путем может быть получено

$$\Delta g = \sum_{i=1}^x N_i^{\alpha} (\mu_i^{\alpha} - \mu_i) + \sum_{i=1}^x N_i^{\beta} (\mu_i^{\beta} - \mu_i) + \sum_{i=1}^x \sum_{j=1}^y N_{ij}^s (\mu_{ij}^s - \mu_i) \quad (9)$$

В однокомпонентной системе

$$\Delta g = N^{\alpha} (\mu^{\alpha} - \mu) + \sum_{j=1}^y N_j^s (\mu_j^s - \mu) \quad (10)$$

При равновесии в многокомпонентной системе

$$\Delta g = \sum_{i=1}^x N_i (\mu_i^{\alpha} - \mu_i) = \sum_{i=1}^x N_i (\mu_i^{\beta} - \mu_i) = \sum_{i=1}^x N_i (\mu_{ij}^s - \mu_i) \quad (11)$$

и в однокомпонентной

$$\Delta g = 0 \quad (12)$$

Таким образом, описание свободной энергии разделяющей поверхности без использования предположения о том, что $N^s = 0$ (уравнение (1)) и последовательное применение подхода Гиббса к описанию процесса зародышеобразования показывают, что изменение свободной энергии при образовании равновесного вторичного когерентного зародыша в изотермо-изохорических и изотермо-изобарических условиях как в многокомпонентной, так и в однокомпонентной системах (уравнения (7), (8), (11), (12)) не связано с площадью вновь образованной межфазной поверхности раздела. Для многокомпонентной системы это изменение определяется изменением состава среды, окружающей зародыш (при различном соотношении компонентов в среде и во вновь образованной кристаллической фазе). В однокомпонентной системе при равновесии (температура кристаллизации равна $T_{\text{пл}}$) образование новой межфазной поверхности раздела при возникновении когерентного вторичного зароды-

ша не требует каких-либо энергетических затрат. Рассмотрение термодинамики образования первичных зародышей с представлением величины изменения свободной энергии при образовании разделяющей поверхности,

соответствующей новой межфазной поверхности, в виде $\sum_{j=1}^y N_j^s (\mu_j^s - \mu)$

приводит к аналогичным выводам. Полученный выше результат свидетельствует о том, что в однокомпонентной системе при термодинамическом равновесии нахождение вещества в кристаллической и жидкой фазах равновероятно.

Уравнение (10) может быть представлено в виде

$$\Delta g = V^a (\mu^a - \mu) / V_m + \sum_{j=1}^y A_j \sigma_j, \quad (13)$$

где σ_j — изменение свободной энергии при образовании единицы площади j -й разделяющей поверхности вторичного зародыша ($\sigma_j = \Gamma_j (\mu_j^s - \mu)$, $\Gamma_j = N_j^s / A_j$, Γ_j — поверхностная плотность j -й разделяющей поверхности), V^a — объем зародыша, V_m — мольный объем кристаллической фазы.

Зависимость σ_j от температуры определяется сомножителями Γ_j и $(\mu_j^s - \mu)$. Можно предполагать, что для межфазной границы кристалл — расплав величина Γ_j монотонно зависит от температуры и не обращается в нуль при $T_{пл}$ (разность $(V^a - V^s)$ — конечная величина при $T_{пл}$). Сомножитель $(\mu_j^s - \mu)$ является функцией переохлаждения: его величина, как и величина $(\mu^a - \mu)$, обращается в нуль при $T_{пл}$ ¹. Зависимость $(\mu^a - \mu)$ от ΔT описывается выражением (уравнение (4))

$$(\mu^a - \mu) = -\Delta H \Delta T / T_{пл} = -\Delta S \Delta T \quad (14)$$

(ΔS — изменение мольной энтропии при плавлении). Поскольку для «поверхностной фазы» — разделяющей поверхности Гиббса — выполняются те же термодинамические соотношения, что и для объемных фаз [4, 5, 8] (в такой же степени обосновано, как и для $(\mu^a - \mu)$) зависимость $(\mu_j^s - \mu)$ от ΔT может быть представлена в виде

$$(\mu_j^s - \mu) = -\Delta H_j^s \Delta T / T_{пл} = -\Delta S_j^s \Delta T \quad (15)$$

(ΔH_j^s и ΔS_j^s — изменение мольной энталпии и энтропии при «плавлении» j -й разделяющей поверхности Гиббса). Отсюда

$$\sigma_j = -\Gamma_j \Delta S_j^s \Delta T \quad (16)$$

Необходимость подобия уравнений (14) — (16) вытекает из существа подхода Гиббса к описанию поверхностных явлений, так как избыточная величина μ_j^s связана с различием объемных свойств контактирующих фаз (в нашем случае — с величиной разности $(\mu^a - \mu)$).

Как указывалось выше, использование в подходе Гиббса предположения о равенстве термодинамических свойств части переходного слоя и граничащей с ним фазы ведет к невозможности получения в рамках подхода Гиббса к описанию поверхностных явлений зависимости между размерами кристалла в однокомпонентной системе и его $T_{пл}$. Широко используемое уравнение, связывающее $T_{пл}$ кристалла полимера с величиной большого периода L , получено без учета зависимости величины изменения свободной энергии разделяющей поверхности при плавлении от ΔT . Наблюдаемая экспериментально зависимость $T_{пл}$ от величины L может быть объяснена существованием различных конформационных кристаллических модификаций полимеров [13—15].

Для вторичного когерентного зародыша прямоугольной формы с мо-

¹ Поскольку разделяющая поверхность является математической абстракцией, ее «существование» возможно только при наличии двух контактирующих фаз; как следствие, при плавлении кристаллической фазы происходит «плавление» разделяющей поверхности Гиббса.

номолекулярным слоем сегментов толщиной b_0 на кристаллической подложке уравнение (13) трансформируется в соотношение

$$\Delta g = \frac{b_0 al}{V_m} (\mu^\alpha - \mu) + 2b_0 a \sigma_e + 2b_0 l \sigma,$$

где a и l – ширина и длина зародыша, σ_e и σ – изменение свободной энергии при образовании единицы площади разделяющих поверхностей.

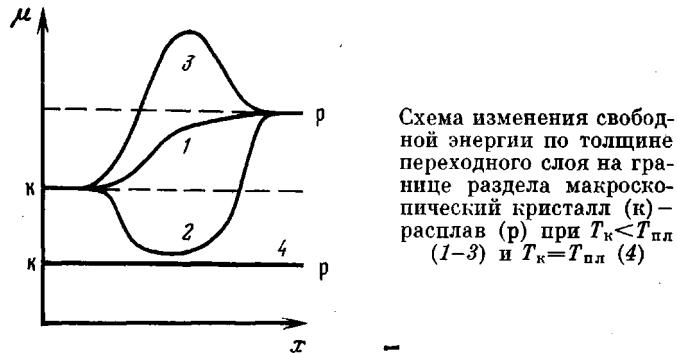


Схема изменения свободной энергии по толщине переходного слоя на границе раздела макроскопический кристалл (к) – расплав (р) при $T_k < T_{пл}$ (1–3) и $T_k = T_{пл}$ (4)

Гиббса, соответствующих торцевой и боковой поверхностям вторичного когерентного зародыша (торцевая поверхность – область складок). Обычным путем определим критические длину и ширину прямоугольного зародыша

$$l^* = -2\sigma_e V_m / (\mu^\alpha - \mu)$$

$$a^* = -2\sigma V_m / (\mu^\alpha - \mu)$$

Используя зависимость σ_j и $(\mu^\alpha - \mu)$ от ΔT , приходим к выражениям:

$$l^* = 2(\Gamma_e \Delta S_e^*) V_m / \Delta S$$

$$a^* = 2(\Gamma \Delta S^*) V_m / \Delta S$$

Таким образом, представление величины изменения свободной энергии при возникновении в акте вторичного зародышебразования разделяющих поверхностей Гиббса, соответствующих различным поверхностям вторич-

ного зародыша, в виде $\sum_{j=1}^y N_j^* (\mu_j^* - \mu)$, а также учет зависимости вели-

чин $(\mu_j^* - \mu)$ и σ_j от ΔT приводит к выводу о том, что в рамках подхода Гиббса к описанию поверхностных явлений изменение свободной энергии при образовании вторичного равновесного зародыша не обусловлено возникновением новой межфазной поверхности раздела и критические размеры вторичного зародыша не зависят от величины переохлаждения.

Первый член уравнения (10) при кристаллизации переохлажденного расплава отрицателен. Принимается [1, 10–12], что знак Δg в этом уравнении зависит от размера зародыша (из-за вклада второго слагаемого); при размерах зародыша меньше критических $\Delta g > 0$, $\partial(\Delta g)/\partial r > 0$, и (как следствие) вторичный зародыш неустойчив (r – размер зародыша). На рисунке показаны три варианта изменения свободной энергии по толщине реально существующего переходного слоя на границе раздела бесконечно большого кристалла с расплавом. При распределении свободной энергии по толщине переходного слоя по первому и второму вариантам переход вещества из переохлажденного расплава в переходной слой (образование межфазной поверхности раздела) сопровождается отрицательным изменением свободной энергии по сравнению с исходным переохлажденным расплавом. Только для третьего варианта этот переход мог бы сопровождаться положительным изменением свободной энергии. Однако для однокомпонентных систем не видно причин, которые могли бы обуславливать второй и третий варианты профиля свободной энергии по тол-

щине переходного слоя, в частности, в однокомпонентных системах при неизменности химического состава на границе раздела плотность вещества в переходном слое изменяется монотонно (см., например, работу [16])². Можно предполагать в связи с этим, что вклад второго слагаемого в уравнении (10) при любых размерах зародыша недостаточен по величине, чтобы реализовалась ситуация при условии $\Delta g > 0$ и $\partial(\Delta g)/\partial r > 0$.

По-видимому, наблюдаемая в эксперименте зависимость скорости роста сферолитов полимеров от температуры не может быть обусловлена вторичным зародышеобразованием как лимитирующей стадией кристаллизации с приписываемым ему [1, 10, 11] энергетическим барьером, обусловленным затратами свободной энергии на образование новых межфазных поверхностей раздела в акте зародышеобразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, т. 2, с. 577.
2. Mandelkern L., Jain N. L., Kim H. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 1, p. 165.
3. Point J. J., Kovacs A. J. Macromolecules, 1980, v. 13, № 2, p. 399.
4. Гуггенхайм Е. А. Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. М.: Госхимиздат, 1941, с. 188.
5. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 291.
6. Hoffman J. D., Lauritzen J. I., Passaglia E., Ross G. S., Frolen L. J., Weeks J. J. Kolloid-Z. und für Polymere, 1969, B. 231, № 1–2, S. 564.
7. Sanchez I. C. J. Macromolec. Sci. C, 1974, v. 10, № 1, p. 113.
8. Русанов А. И. Термодинамика поверхностных явлений. Л.: ЛГУ, 1960, с. 179.
9. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967, с. 386.
10. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. Л.: Химия, 1966, с. 336.
11. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 552.
12. Чернов А. А. В кн.: Современная кристаллография. т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980, с. 7.
13. Романкевич О. В., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2417.
14. Romankevich O. V., Frenkel S. Ja. Acta Polymerica, 1980, B. 31, № 5, S. 287.
15. Романкевич О. В., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2416.
16. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980, с. 260.

Киевский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
26.VI.1981

THERMODYNAMICS OF SECONDARY NUCLEI FORMATION

Romankevich O. V.

Summary

The change of free energy in the one-component system during the formation of new surfaces of the secondary nucleus has been taking into account with the aid of the

expression: $\sum_{j=1}^y N_j s (\mu_j s - \mu)$, where $N_j s$ is the number of moles of the substance on the

dividing Gibbs surface corresponding to the j -th surface of the nucleus being formed, y is the number of surfaces of the nucleus with different reticular density, $\mu_j s$ and μ are the chemical potentials of dividing Gibbs surface and of the medium surrounding the nucleus. For the thermodynamic equilibrium the change of free energy at the formation of the secondary nucleus was shown to be equal to zero. The critical dimensions of the secondary nucleus were shown not to be a function of supercooling.

² Избыточность величин свободной энергии и плотности, относящихся к разделяющей поверхности Гиббса, не свидетельствует о большей величине свободной энергии и плотности реально существующего переходного слоя на границе раздела кристалл — переохлажденный расплав, а является следствием принимаемого способа расчета термодинамических параметров переходного слоя по методу Гиббса.