

раполированные значения  $D$  при  $\phi_1 \rightarrow 0$ , для которых термодинамической неидеальностью можно пренебречь. С увеличением содержания ВА в макромолекуле сополимера коэффициенты диффузии уменьшаются в соответствии с уравнением [1]

$$\ln D_{\text{1 сэва}}^{\bullet} \approx \ln D_{\text{1 пэ}}^{\bullet} - \frac{B}{f_2^2} (f_2 - f_s) \varphi_{\text{ВА}}, \quad (5)$$

где  $f_2$  — доля свободного объема ПЭ,  $f_s$  — ПВА;  $B$  — постоянная, связанная с размерами диффундирующей молекулы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Друзь Н. И., Крейтус А. Э., Чалых А. Е. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 225.
2. Друзь Н. И., Крейтус А. Э., Чалых А. Е. Докл. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1979, № 6, с. 671.
3. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979, с. 201.
4. Крейтус А. Э., Чалых А. Е. В кн.: Модификация полимерных материалов. Рига: Изд-во РПИ, 1976, вып. 6, с. 115.
5. Чалых А. Е., Михайлов Ю. М., Авдеев Н. Н., Лотменцев Ю. М. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, № 4, с. 890.
6. Чалых А. Е. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1975.
7. Сивергин Ю. М. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ АН СССР, 1980, т. 13, с. 242.
8. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.

Институт физической химии АН СССР  
Рижский политехнический институт

Поступила в редакцию  
28.IV.1981

УДК 541.64:532.7

## О РАБОТЕ ОБРАЗОВАНИЯ РАВНОВЕСНОГО ЗАРОДЫША

*Романкевич О. В.*

Исследование температурной зависимости скорости гомогенного зародышеобразования является одним из путей определения термодинамических параметров процесса зародышеобразования в полимерах [1–5]. Основа обработки экспериментальных данных — исследования Гиббса [5]. По Гиббсу работа образования равновесного зародыша  $W$  положительна и равна [6]

$$W = 1/3 \sigma A, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение,  $A$  — площадь зародыша. Цель данной работы — выяснить справедливо ли это выражение для величины  $W$  в условиях равновесия в изотермо-изобарических и изотермо-изохорических условиях.

Рассмотрим образование равновесного зародыша (по терминологии работы [7]) фазы  $\alpha$  в фазе  $\beta$  при постоянном давлении  $P$  и постоянной температуре  $T$ . До образования зародыша свободная энергия Гиббса фазы  $\beta$  равна [8, 9]

$$g_1 = \sum_{i=1}^x N_i \mu_i = \sum_{i=1}^x N_i F_{m_i} + PV,$$

где  $N_i$  и  $\mu_i$  — число молей и химический потенциал  $i$ -го компонента,  $x$  — число компонентов,  $V$  — объем фазы  $\beta$  до образования зародыша,  $F_{m_i} = U_{m_i} - TS_{m_i}$  ( $U_{m_i}$  и  $S_{m_i}$  — парциальные мольные внутренняя энергия и энтропия  $i$ -го компонента фазы  $\beta$  до образования зародыша). После образования зародыша свободная энергия системы [8]

$$g_2 = g^a + g^b + g^s,$$

где  $g^\alpha$  и  $g^\beta$  — свободная энергия зародыша фазы  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно,  $g^s$  — избыточная свободная энергия разделяющей поверхности Гиббса. Величина  $g^s$  может быть определена через [6–9]

$$g^s = \sum_{i=1}^x N_i^s F_{mi}^s - A\sigma = A \left( \sum_{i=1}^x \Gamma_i F_{mi}^s - \sigma \right)$$

где  $N_i^s$  — число молей  $i$ -го компонента разделяющей поверхности Гиббса,  $\Gamma_i$  — поверхностная плотность  $i$ -го компонента ( $\Gamma_i = N_i^s/A$ ),  $F_{mi}^s = U_{mi}^s - TS_{mi}^s$  ( $U_{mi}^s$  и  $S_{mi}^s$  — парциальные мольные внутренняя энергия и энтропия  $i$ -го компонента разделяющей поверхности Гиббса соответственно). Аналогично

$$g^\alpha = \sum_{i=1}^x N_i^\alpha F_{mi}^\alpha + P^\alpha V^\alpha$$

$$g^\beta = \sum_{i=1}^x N_i^\beta F_{mi}^\beta + P^\beta V^\beta,$$

где  $F_{mi}^\alpha = U_{mi}^\alpha - TS_{mi}^\alpha$ ,  $F_{mi}^\beta = U_{mi}^\beta - TS_{mi}^\beta$  ( $U_{mi}^\alpha$ ,  $U_{mi}^\beta$ ,  $S_{mi}^\alpha$  и  $S_{mi}^\beta$  — парциальные мольные внутренние энергии и энтропии фаз  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно).

Учитывая, что  $V = V^\alpha + V^\beta + \Delta V$  ( $\Delta V$  — изменение объема при фазовом превращении),  $N_i = N_i^\alpha + N_i^\beta + N_i^s$ , можно определить изменение свободной энергии при образовании зародыша ( $\Delta g = g_2 - g_1$ )

$$\begin{aligned} \Delta g = & \sum_{i=1}^x N_i^\alpha (F_{mi}^\alpha - F_{mi}) + \sum_{i=1}^x N_i^\beta (F_{mi}^\beta - F_{mi}) + \\ & + \sum_{i=1}^x N_i^s (F_{mi}^s - F_{mi}) - \sigma A + (P^\alpha - P) V^\alpha + (P^\beta - P) V^\beta - P \Delta V \end{aligned}$$

Используя уравнение Кельвина  $P^\alpha - P = 2\sigma/r$  ( $r$  — радиус разделяющей поверхности Гиббса), а также равенство величин  $P^\beta$  и  $P$ , получаем

$$\begin{aligned} \Delta g = & \sum_{i=1}^x N_i^\alpha (F_{mi}^\alpha - F_{mi}) + \sum_{i=1}^x N_i^\beta (F_{mi}^\beta - F_{mi}) + \\ & + \sum_{i=1}^x N_i^s (F_{mi}^s - F_{mi}) - 1/2\sigma A - P \Delta V \end{aligned}$$

Для многокомпонентной системы в случае образования зародыша фазы  $\alpha$ , включающего в себя компоненты фазы  $\beta$  в иных соотношениях,  $F_{mi}^\beta \neq F_{mi}$  [7]. Поскольку при расчете изменения давления внутри зародыша использовалась величина радиуса разделяющей поверхности Гиббса, мы не можем принять  $N_i^s = 0$ . При равновесии зародыша фазы  $\alpha$  с окружающей средой в изотермо-изобарических условиях  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ , но  $F_{mi}^\alpha \neq F_{mi}^\beta$ , в частности  $F_{mi}^\alpha - F_{mi}^\beta = -P^\alpha V_{mi}^\alpha + P^\beta V_{mi}^\beta$  ( $V_{mi}$  — парциальный мольный объем  $i$ -го компонента). В связи с этим выражение для  $\Delta g$  можно упростить, только используя обратную подстановку в виде

$$\sum_{i=1}^x (N_i^\alpha + N_i^\beta + N_i^s) F_{mi} = \sum_{i=1}^x (N_i^\alpha + N_i^\beta + N_i^s) \mu_i - PV^\alpha - PV^\beta - P \Delta V$$

$$\sum_{i=1}^x N_i^\alpha F_{mi}^\alpha = \sum_{i=1}^x N_i^\alpha \mu_i^\alpha - P^\alpha V^\alpha$$

$$\sum_{i=1}^x N_i^\beta F_{mi}^\beta = \sum_{i=1}^x N_i^\beta \mu_i^\beta - P^\beta V^\beta$$

$$\sum_{i=1}^x N_i^s F_{mi}^s = \sum_{i=1}^x N_i^s \mu_i^s + \sigma A$$

В итоге для зародыша фазы  $\alpha$  в многокомпонентной системе

$$\begin{aligned} \Delta g = & \sum_{i=1}^x N_i^\alpha (\mu_i^\alpha - \mu_i) + \sum_{i=1}^x N_i^\beta (\mu_i^\beta - \mu_i) + \\ & + \sum_{i=1}^x N_i^s (\mu_i^s - \mu_i) = \sum_{i=1}^x N_i^\alpha (\mu_i^\alpha - \mu_i) + \\ & + \sum_{i=1}^x N_i^\beta (\mu_i^\beta - \mu_i) + A \sum_{i=1}^x \Gamma_i (\mu_i^s - \mu_i) \end{aligned} \quad (2)$$

в однокомпонентной системе ( $\mu^\beta = \mu$ )

$$\Delta g = N^\alpha (\mu^\alpha - \mu) + A \Gamma (\mu^s - \mu) \quad (3)$$

Сомножители  $(\mu^\alpha - \mu)$  и  $(\mu^s - \mu)$  соответствуют изменению химического потенциала при переходе в процессе кристаллизации от переохлажденного расплава к кристаллу и к «поверхностной фазе» (разделяющей поверхности Гиббса) соответственно. Таким образом, сомножитель  $(\mu^s - \mu)$  учитывает, что при кристаллизации переохлажденного расплава помимо изменения свободной энергии при переходе переохлажденный расплав — кристалл происходит изменение свободной энергии при переходе части вещества из переохлажденного расплава в переходный слой.

Поскольку для зародыша новой фазы, находящегося в равновесии с окружающей многокомпонентной средой,  $\mu^\alpha = \mu^\beta = \mu^s$  [6, 9, 10] для равновесного зародыша в многокомпонентной среде

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

В однокомпонентной системе при равновесии в изотермо-изобарических условиях  $\mu^\alpha = \mu^s = \mu$  как следствие

$$\Delta g = 0$$

Таким образом, при образовании равновесного зародыша как в многокомпонентной, так и в однокомпонентной среде величина работы образования равновесного зародыша не связана с площадью вновь образованной межфазной поверхности раздела, как это требуется уравнением Гиббса (уравнение (1)). Для многокомпонентной системы изменение свободной энергии при образовании равновесного зародыша определяется изменением состава насыщенного раствора (при различном соотношении компонентов в насыщенном растворе и во вновь образованной кристаллической фазе).

При сферической форме зародыша уравнение (3) может быть преобразовано к виду

$$\Delta g = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \frac{(\mu^\alpha - \mu)}{V_m^\alpha} + 4 \pi r^2 \Gamma (\mu^s - \mu)$$

В результате радиус зародыша критического размера определяется соотношением

$$r_c = \frac{-2 \Gamma (\mu^s - \mu) V_m^\alpha}{(\mu^\alpha - \mu)} \quad (4)$$

Зависимость  $(\mu^\alpha - \mu)$  от величины переохлаждения  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_{\text{пл}} - T_\kappa$ ,  $T_{\text{пл}}$  и  $T_\kappa$  — температуры плавления и кристаллизации соответственно) описывается соотношениями типа [5, 11, 12]

$$(\mu^\alpha - \mu) = - \frac{(\Delta H_{\text{пл,м}}) \Delta T}{T_{\text{пл}}}, \quad (5)$$

где  $\Delta H_{\text{пл,м}}$  — изменение мольной энталпии при плавлении кристаллов фазы  $\alpha$ . Поскольку для «поверхностной фазы» (разделяющей поверхности Гиббса) выполняются те же термодинамические соотношения, что и для объемных фаз [6–10] (в такой же степени обоснованно, как и для  $(\mu^\alpha - \mu)$ ), зависимость  $(\mu^s - \mu)$  от величины переохлаждения может быть представлена в виде

$$(\mu^s - \mu) = - \frac{(\Delta H_{\text{пл,м}}^s) \Delta T}{T_{\text{пл}}}, \quad (6)$$

где  $\Delta H_{\text{пл,м}}^s$  — изменение мольной энталпии «поверхностной фазы» при плавлении. Необходимость подобия выражений (5) и (6) вытекает из существа подхода Гиббса к описанию поверхностных явлений, так как с изменением  $\mu^\alpha$  при увеличении  $\Delta T$  должно происходить соответствующее изменение избыточной мольной поверхностной свободной энергии  $\mu^s$  разделяющей поверхности Гиббса.

Подстановка приближений для  $(\mu^\alpha - \mu)$  и  $(\mu^s - \mu)$  в уравнение (4) приводит к соотношению

$$r^* = - \frac{2\Gamma(\Delta H_{\text{пл,м}}^s) V_m^\alpha}{(\Delta H_{\text{пл,м}})} \quad (7)$$

Аналогичного типа выражения могут быть получены и для несферических форм зародышей. В частности, для прямоугольного (основание — квадрат с длиной стороны, равной  $a$ , высота —  $l$ ) гомогенного зародыша

$$l^* = - \frac{2\Gamma_l(\Delta H_{\text{пл,м}}^s) V_{\text{пл}}^\alpha}{(\Delta H_{\text{пл,м}})} \quad (8)$$

$$a^* = - \frac{4\Gamma_a(\Delta H_{\text{пл,м}}^s) V_m^\alpha}{(\Delta H_{\text{пл,м}})}, \quad (9)$$

где  $l^*$  и  $a^*$  — критические размеры зародыша,  $\Gamma_l$  и  $\Gamma_a$  — поверхностные плотности для разделяющих поверхностей Гиббса торцевых и боковых граней зародыша соответственно. Введение величин  $\Gamma_l$  и  $\Gamma_a$  необходимо, если ретикулярные плотности соответствующих граней зародыша отличаются.

Анализ гомогенного зародышеобразования с учетом зависимости изменения свободной энергии при переходе переохлажденный расплав — переходный межфазный слой от значения переохлаждения показывает, что величина зародыша критического размера в однокомпонентной системе не является функцией  $1/\Delta T$  (уравнения (7)–(9)).

В изотермо-изохорических условиях свободная энергия Гельмгольца фазы  $\beta$  до образования зародыша фазы  $\alpha$  равна

$$F_1 = \sum_{i=1}^x N_i \mu_{v_i},$$

где  $\mu_{v_i}$  — химический потенциал  $i$ -го компонента в изотермо-изохорических условиях. После образования зародыша свободная энергия системы

$$F_2 = F^\alpha + F^\beta + F^s = \sum_{i=1}^x N_i^\alpha \mu_{v_i}^\alpha +$$

$$+ \sum_{i=1}^{\infty} N_i^{\alpha} \mu_{vi}^{\alpha} + \sum_{i=1}^{\infty} N_i^{\beta} \mu_{vi}^{\beta},$$

где  $\mu_{vi}^{\alpha}$ ,  $\mu_{vi}^{\beta}$  и  $\mu_{vi}^s$  — химические потенциалы в изотермо-изохорических условиях  $i$ -го компонента в фазе  $\alpha$ , фазе  $\beta$  и в «поверхностной фазе» соответственно.

Изменение свободной энергии Гельмгольца в многокомпонентной системе при образовании зародыша

$$\Delta F = F_2 - F_1 = \sum_{i=1}^{\infty} N_i^{\alpha} (\mu_{vi}^{\alpha} - \mu_{vi}) + \\ + \sum_{i=1}^{\infty} N_i^{\beta} (\mu_{vi}^{\beta} - \mu_{vi}) + \sum_{i=1}^{\infty} N_i^s (\mu_{vi}^s - \mu_{vi}) \quad (10)$$

в однокомпонентной системе

$$\Delta F = N^{\alpha} (\mu_v^{\alpha} - \mu_v) + N^s (\mu_v^s - \mu_v) \quad (11)$$

или

$$\Delta F = N^{\alpha} (\mu_v^{\alpha} - \mu_v) + A\Gamma (\mu_v^s - \mu_v)$$

При равновесии в изотермо-изохорических условиях в однокомпонентной системе  $\mu_v^{\alpha} = \mu_v^s = \mu_v$  [13] и как следствие изменение свободной энергии Гельмгольца при образовании равновесного зародыша в изотермо-изохорических условиях

$$\Delta F = 0$$

Таким образом, в случае возникновения равновесного зародыша в однокомпонентной системе в изотермо-изобарических и изотермо-изохорических условиях независимо от природы смежных фаз появление новой межфазной поверхности раздела не вносит какого-либо вклада в величину работы образования равновесного зародыша ( $\Delta g = \Delta F = 0$ ).

Уравнение (2) может быть получено более простым путем, если сразу же при определении  $\Delta g$  использовать величины химических потенциалов фазы  $\alpha$ , фазы  $\beta$  и «поверхностной фазы» (разделяющей поверхности Гиббса). Однако применение в выводе величины работы образования равновесного зародыша уравнения Кельвина является традиционным путем, приводящим для многокомпонентной системы в работе [6] к уравнению (1). Использование при выводе уравнения (1) предположения о том, что  $N_i^s = 0$  при зародышеобразовании является одной из причин различия уравнения (1) и полученных нами уравнений (2) и (10). Это предположение при образовании зародыша [5], на основании которого принимается равенство величин  $s$  и удельной свободной поверхностной энергии при рассмотрении процессов зародышеобразования, эквивалентно, как это следует из уравнений (3) и (11), предположению о том, что переход вещества в условиях переохлаждения из расплава в переходный межфазный слой не сопровождается изменением свободной энергии. Таким образом, расчет термодинамических параметров гомогенного зародышеобразования, проведенный в работах [1–4], с использованием уравнений, выведенных на основании предположения о том, что  $N^s = 0$ , нельзя, на наш взгляд, считать обоснованным.

Автор благодарен С. Я. Френкелю за поддержку и ценные советы при выполнении работы, признателен А. И. Русанову за критические замечания, высказанные при обсуждении работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Burns J. R., Turnbull D. J. Appl. Phys., 1966, v. 37, № 11, p. 4021.
2. Koutsky J. A., Walton A. G., Baer E. J. Appl. Phys., 1967, v. 38, № 4, p. 1832.
3. Горник Ф., Росс Г., Фруолин Л.— В кн.: Физическая химия полимеров за рубежом. М.: Мир, 1970, с. 51.
4. Ross G. S., Frolen L. J. Res. Natl. Bur. Standards A, 1975, v. 79, № 6, p. 701.
5. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, т. 2, с. 577.
6. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.—Л.: Гостехиздат, 1950, с. 492.
7. Рusanov A. I. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967, с. 388.
8. Ono C., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 291.
9. Гуггенгейм Е. А. Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. М.: Госхимиздат, 1941, с. 188.
10. Рusanov A. I. Термодинамика поверхностных явлений. Л.: ЛГУ, 1960, с. 179.
11. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. Л.: Химия, 1966, с. 336.
12. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 552.
13. Герасимов Я. И., Древина В. П., Еремин Е. Н., Киселев А. В., Лебедев В. П., Панченков Г. М., Шлыгин А. И. Курс физической химии. М.: Госхимиздат, 1963, т. 1, с. 624.

Киевский технологический институт  
легкой промышленности

Поступила в редакцию  
29.IV.1981

УДК 541.64:532.77:539.2

## НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ВТОРИЧНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИ-*m*-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА, ПОЛУЧЕННЫХ РАСТВОРЕНИЕМ ВОЛОКОН, ВЫТЯНУТЫХ НА ВОЗДУХЕ

Прозоров Л. В., Кленин В. И., Ачи М. А.,  
Толкачев Ю. А., Фихман В. Д.

Надмолекулярная структура прядильных растворов полимеров во многом определяет морфологию и физические свойства волокон [1].

Методом характеристики гетерогенной структуры, позволяющим определить размеры и концентрацию надмолекулярных частиц в исходных прядильных растворах и на технологических этапах производства волокон, является метод спектра мутности [2]. Для характеристики структуры волокон их растворяют в том же растворителе и при той же концентрации полимера (вторичные растворы), как и в исходных прядильных растворах. При этом наблюдаются четкие зависимости между параметрами надмолекулярных частиц во вторичных растворах и физико-механическими показателями волокон [3–6].

Для поли-*m*-фениленизофталамида (ПФА) обнаружено сильное влияние различных стадий получения волокна на зависимость разрывной прочности  $P$  от размеров надмолекулярных частиц  $\bar{r}_d$  во вторичных растворах [5, 7, 8].

Цель данной работы — выяснение зависимости между размерами надмолекулярных частиц во вторичных растворах и прочностью волокна из ПФА при различных кратностях  $K$  вытягивания на воздухе и влияния на кратность вытягивания предварительной термообработки прядильного раствора.

В данной работе использовали образцы ПФА, синтезированные поликонденсацией в растворе (сиropy) с удельной вязкостью  $\eta_{ud}=1,5-2,0$  (при  $c=5$  кг/м<sup>3</sup>), характеристической вязкостью  $[\eta]=0,2-0,25$  м<sup>3</sup>/кг,  $M_w=(2,3-2,8)\cdot 10^5$ , которую рассчитывали из  $[\eta]$  в растворе ДМФ+5% LiCl по формуле [9]  $[\eta]=1,54\cdot 10^{-6}\cdot M_w^{1,16}$ .

Волокно формировали на лабораторной прядильной установке мокрым способом из сиропа ПФА+ДМАА с концентрацией полимера  $c=190$  кг/м<sup>3</sup>, pH 8–9, вязкостью  $\eta=35-55$  Па·с в осадительную ванну вода+ДМАА. После осадительной ванны волокно вытягивали на воздухе. Различную кратность вытягивания получали изменением скорости вращения приемной галеты. Волокно промывали обессоленной водой, высушивали на воздухе, а затем в вакуумном шкафу при комнатной температуре. Высушенные волокна растворяли в ДМАА с 5% по массе LiCl.