

**СТЕПЕНИ РАСТЯЖЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ,
ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ ОРИЕНТАЦИОННУЮ КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ**

Литвина Т. Г., Ельяшевич Г. К., Баранов В. Г.

Ориентационная кристаллизация гибкоцепных полимеров определяется как кристаллизация без понижения температуры, инициированная лишь растягивающим механическим полем, приложенным к расплаву. Этот тип кристаллизации представляет интерес в связи с возможностью повышения прочностных характеристик волокон и пленок, получаемых из расплавов гибкоцепных полимеров [1].

Известно, что кристаллизация расплавов гибкоцепных полимеров в отсутствие внешних силовых воздействий происходит со складыванием цепей, так что образец в целом состоит из большого числа мелких складчатых кристаллов, связанных между собой малым числом проходных цепей, дефицит которых и является причиной низких прочностных характеристик такого материала. В то же время жесткоцепные полимеры, молекулы которых не способны складываться, всегда кристаллизуются с развернутыми цепями, а структура закристаллизованного образца аналогична структуре нематической жидкокристаллической фазы, где все цепи проходные, а дефектами являются концы цепей, статистически распределенные по объему образца; вполне понятно, что изделия из жесткоцепных полимеров имеют, как правило, высокие прочностные характеристики. Задача ориентационной кристаллизации — обеспечить разворачивание цепей в расплаве так, чтобы избежать складывания цепей и «заставить» молекулы гибкоцепных полимеров кристаллизоваться с распрямлением и образованием кристаллов с выпрямленными цепями, т. е. по механизму кристаллизации жесткоцепных полимеров.

Мы провели термодинамическое рассмотрение процесса кристаллизации растягиваемого расплава и определили области термодинамической стабильности кристаллов со сложенными цепями (КСЦ) и кристаллов с выпрямленными цепями (КВЦ), т. е. определили условия (температуру, степень растяжения макромолекул), при которых возможно осуществить ориентационную кристаллизацию [2]. На рис. 1 представлена фазовая диаграмма гибкоцепного полимера в координатах температура — степень растяжения макромолекул в расплаве, которую определяли как $\beta = h/L$, где h — расстояние между концами макромолекулы, L — контурная длина цепи; кривые 1 и 2 — кривые плавления КСЦ и КВЦ соответственно. В отличие от обычной кристаллизации, которая происходит при охлаждении расплава ниже $T_{\text{пл}}$ (по стрелке 1'), ориентационная кристаллизация есть переход через кривую 2 в процессе растяжения (увеличения β) при постоянной температуре (по стрелке 2').

В предельном случае при достижении в расплаве величин $\beta=1$ к моменту пересечения кривой 2 естественно образуется идеальный кристалл (КВЦ) со 100% проходных цепей. Но реально достижимые значения β существенно меньше 1, поэтому и достигаемые степени кристалличности $\alpha < 1$ [2]; таким образом, в процессе кристаллизации образуются распрямленные участки цепей ограниченной протяженности. Если эти участки не ориентированы одинаково и коротки, т. е. разделены аморфными участ-

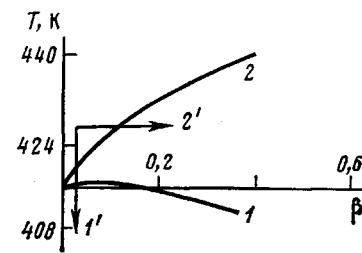


Рис. 1. Зависимость температуры плавления складчатых кристаллов (1) и кристаллов с вытянутыми цепями (2) от степени молекулярной ориентации β для ПЭ (пояснения в тексте)

прочностные характеристики. Задача ориентационной кристаллизации — обеспечить разворачивание цепей и «заставить» молекулы гибкоцепных полимеров кристаллизоваться с распрямлением и образованием кристаллов с выпрямленными цепями, т. е. по механизму кристаллизации жесткоцепных полимеров.

ками, то прочность по-прежнему лимитируется слабыми местами — аморфными участками. Чтобы заставить жесткую часть образца (КВЦ) работать на прочность, надо при ориентационной кристаллизации получить структуру, аналогичную кристаллической структуре жесткоцепного полимера: образец должен быть пронизан каркасом из КВЦ [3], который может составлять небольшую часть образца по объему (образец содержит дефекты в виде складчатых кристаллов и незакристаллизованных областей), но структура этого каркаса должна быть непрерывна, чтобы именно он реагировал на нагрузку, приложенную к образцу.

Таким образом, при растяжении расплава должны быть выполнены следующие требования: 1) поскольку растяжение расплава оказывает ориентирующее действие на молекулы [4], то необходимо в процессе растяжения перевести расплав в состояние параллельной упорядоченности, чтобы обеспечить параллельную укладку цепей при образовании макроскопического кристалла при последующей кристаллизации с распрямлением цепей, т. е. заготовка непрерывной структуры, аналогичная жидкокристаллической нематической фазе, должна быть заложена уже в расплаве; 2) образующиеся при кристаллизации распрямленные участки цепей — элементы макроскопического КВЦ — должны быть достаточно протяженными, чтобы обеспечить непрерывность каркаса, т. е. степени кристалличности КВЦ должны быть достаточно велики.

Представляется существенным выяснить, какие напряжения должны быть приложены к расплаву, чтобы обеспечить образование нематической фазы и получить пространственно-непрерывный каркас из КВЦ, а также ответить на вопрос, является ли образование нематической фазы достаточным условием для того, чтобы при последующей кристаллизации образовалась пространственно-непрерывная структура.

Рассмотрим влияние механического растягивающего поля на конформации макромолекул в расплаве. Размеры линейной макромолекулы, как известно, характеризуются расстоянием между ее концами h , и для свободно-сочлененной цепи имеет место гауссово распределение расстояний между концами [5]

$$W(h) dh = \left(\frac{3}{2\pi N A^2} \right)^{\frac{N}{2}} \exp \left(-\frac{3h^2}{2NA^2} \right) dh, \quad (1)$$

где N — число сегментов в цепи, A — длина сегмента.

Если к макромолекуле приложена растягивающая сила F , совпадающая по направлению с проекцией h_x , то функция распределения для составляющей в направлении x запишется в виде

$$\begin{aligned} W(h_x) dh_x &= \exp \left(-\frac{3h_x^2}{2NA^2} \right) \exp \frac{Fh_x}{kT} dh_x = \\ &= W_0(h_x) \exp \frac{Fh_x}{kT} dh_x, \end{aligned} \quad (2)$$

а общая функция распределения будет

$$W(h) = W(h_x) W(h_y) W(h_z) = W(h_x) W_0^2(h_x), \quad (3)$$

так как $W(h_y) = W(h_z) = W_0(h_x)$.

Переходя к распределению по β , выражим $h = \beta L$; введя параметр $\kappa = (FL)/(kT)$, характеризующий растягивающее поле, получим

$$W(\beta) d\beta = 4\pi L^3 \left(\frac{3}{2\pi N A^2} \right)^{\frac{N}{2}} \exp \left(-\frac{3}{2N\beta^2} \right) \beta^2 \frac{Sh(x\beta)}{x\beta} \exp \left(-\frac{\kappa^2}{6N} \right) \quad (4)$$

На рис. 2 представлено смещение функций распределения в область больших значений β , т. е. происходит разворачивание макромолекул под действием растяжения с увеличением растягивающей силы. Будем характеризовать это смещение положением максимума кривой распределения — наиболее вероятным значением β_{av} в зависимости от κ (рис. 3); на рис. 3 показаны также величины напряжений σ , которые должны быть прило-

жены к расплаву для достижения соответствующих значений κ ($\kappa = (\kappa kT)/(SL)$), где S — поперечное сечение молекулы.

При растяжении цепи растягивающее поле совершает работу, которая приводит к увеличению числа транс-изомеров в цепи и, следовательно, уменьшению гибкости цепи f (увеличению β), которая по теории Флори

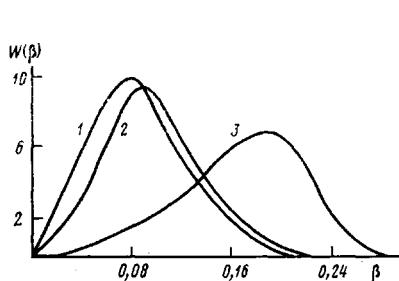


Рис. 2

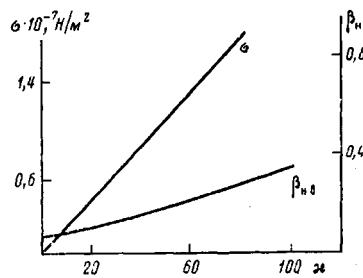


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость гауссовых функций распределения по степеням свернутости от величины параметра β . $\kappa=0$ (1), 10 (2), 50 (3) ($N=100$)

Рис. 3. Зависимость β_{av} от параметра κ (для ПЭ 420 К) и соответствующие приведенным κ величины напряжений σ , приложенные к расплаву

[6] определяется как доля свернутых изомеров. В работе [6] получено соотношение, связывающее среднеквадратичное расстояние между концами цепи $\langle h^2 \rangle$ с гибкостью f : $\langle h^2 \rangle = \frac{NA^2(2-f)}{f}$, которое для $\langle \beta^2 \rangle$ и β_{av}

запишется в виде

$$\langle \beta^2 \rangle = \frac{1}{N} \cdot \frac{2-f}{f}; \quad \langle \beta_{av}^2 \rangle = \frac{2}{3N} \cdot \frac{2-f}{f} \quad (5)$$

На рис. 4 показано рассчитанное нами по соотношению (5) уменьшение гибкости f макромолекул при растяжении расплава, соответствующее увеличению β с κ (рис. 3).

Флори было определено критическое значение гибкости $f=0,63$ такое, что если гибкие молекулы с $f>0,63$ могут быть распределены беспорядочно в заданном объеме, то при уменьшении гибкости до значений $f<0,63$ система спонтанно переходит в состояние параллельной упорядоченности, т. е. в анизотропное состояние, аналогичное нематической жидкокристаллической фазе, так как эта фаза для более жестких молекул является термодинамически более выгодной. Как видно на рис. 4, значению $f=0,63$ соответствует $\beta_{av}=0,12$; согласно рис. 3, такие величины β_{av} достигаются при $\kappa_i=30$ или $\sigma_i=0,6 \cdot 10^7$ Н/м², и расплав организуется в нематическую фазу.

Однако, как отмечено выше, для достижения высоких прочностных характеристик необходимо, чтобы в процессе кристаллизации была получена пространственно-непрерывная структура из достаточно протяженных распрямленных участков цепей, т. е. должны быть достигнуты вполне определенные степени кристалличности α_{KVC} . Экспериментальные исследования ориентационно-закристаллизованных образцов, обладающих высокой прочностью, показали, что они содержат 15–20% КВЦ ($\alpha_{KVC}=0,15–0,20$), причем такие значения степеней кристалличности для КВЦ должны быть достигнуты при температурах не ниже температуры плавления КСЦ (рис. 1, кривая 1), так как ниже этой температуры, как показывают наши оценки [2] и данные работы [7], идет интенсивное складывание цепей, а не их дальнейшее распрямление, т. е. рост степени кристалличности при охлаждении системы ниже T_{pl} КСЦ идет по выделенной жирной линии

кривой на рис. 5: общая кристалличность в образце увеличивается при $T < T_{\text{пл}} \text{ КСЦ}$ за счет КСЦ, а не КВЦ (при $T < T_{\text{пл}} \text{ КСЦ}$ ход α переходит с кривой 1 на кривую 2).

Таким образом, при $T = 416 \text{ K}$ $\alpha_{\text{КВЦ}}$ должна быть не меньше 0,2, что по нашим расчетам [2] требует растяжения цепей в расплаве до значений β , равных $\sim 0,2 - 0,22$, что соответствует, согласно рис. 3, величинам $x_2 = 60$, и, следовательно, к расплаву должны быть приложены напряжения $\sigma_2 = -1,3 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$.

Поскольку, как видно из приведенных оценок ($\sigma_2 > \sigma_1$), для образования непрерывного каркаса требуются большие напряжения, чем для пе-

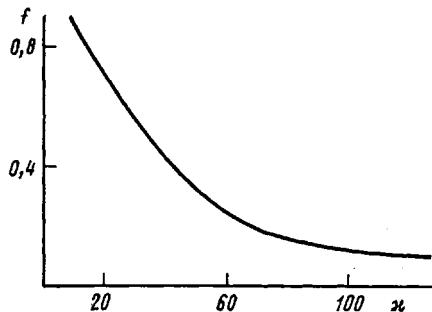


Рис. 4.

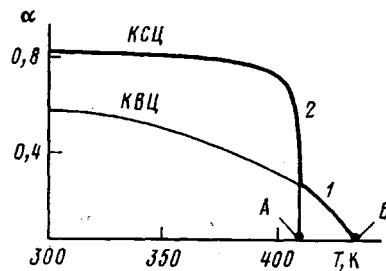


Рис. 5.

Рис. 4. Изменение гибкости f макромолекулы в зависимости от параметра x

Рис. 5. Зависимость степени кристалличности от температуры при кристаллизации с распрямлением цепи (1) и при кристаллизации со складыванием цепи (2) для $\beta = 0,2$. А – т. пл. КСЦ, Б – т. пл. КВЦ

рехода расплава в жидкокристаллическую фазу, то при растяжении расплава ориентационной кристаллизации всегда предшествует образование нематической фазы как промежуточного этапа перед кристаллизацией с распрямлением цепей. Можно также сделать вывод, что образование нематической фазы есть условие необходимое, но не достаточное для формирования пространственно-непрерывного каркаса из КВЦ.

В работах [1, 3, 8] проведены подробные экспериментальные исследования ориентационно-закристаллизованных образцов ПЭ, термограммы которых содержат два эндотермических максимума: низкотемпературный, соответствующий плавлению КСЦ, и высокотемпературный, соответствующий плавлению КВЦ. При изометрическом нагревании выше температуры плавления КСЦ образцы все еще находятся в напряженном состоянии, а размеры образца сохраняются вплоть до температуры плавления КВЦ, при которой происходит резкое падение напряжений. Для обычных ориентированных образцов гибкоцепных полимеров характерно наличие усадки на термомеханических кривых и начало течения при температуре плавления КСЦ. «Безусадочное» поведение ориентационно-закристаллизованных образцов при нагревании, аналогичное поведению монокристальных низкомолекулярных твердых тел типа «усов» является, согласно работе [9], критерием и доказательством наличия в образце жесткой пространственной структуры (каркаса из КВЦ), которая «берет на себя» нагрузку и обеспечивает достаточно высокие прочность, модуль упругости и практическую безусадочность вплоть до температуры плавления КВЦ.

Рентгеноструктурный анализ процесса плавления ориентационно-закристаллизованных образцов ПЭ в изометрическом режиме показал, что в области температур выше температуры плавления КВЦ (где кривые изометрического нагревания показывают резкое, но не полное падение напряжений в образце) наблюдается [10] после исчезновения обычных рефлексов для кристаллического ПЭ с орто-ромбической упаковкой появление нового рефлекса на фоне аморфного гало. Этот рефлекс сохранялся при температурах от 150 до 177°, что свидетельствует о переходе системы в промежуточную фазу с гексагональной упаковкой цепей. Требование соблюдения изометричности при плавлении, необходимое для проявления и сохранения этой промежуточной фазы, обусловлено тем, что закрепление концов образца препятствует разупорядочению параллельно упакованных вытянутых цепей.

О существовании такой промежуточной фазы высказывалось соображение в работе [11]; эту фазу также наблюдали при плавлении волокон, содержащих фибрillярные кристаллы ПЭ [12].

Таким образом, результаты экспериментальных исследований, так же как и приведенные в настоящей работе расчеты, показывают, что обязательным этапом при осуществлении ориентационной кристаллизации является образование промежуточной ориентированной фазы в растягивающем расплаве, которая может быть зарегистрирована как термотропная жидкокристаллическая фаза при изометрическом плавлении ориентационно-закристаллизованных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов В. Г. Химич. волокна, 1977, № 3, с. 14.
2. Elyashhevich G. K., Baranov V. G., Frenkel S. Y. J. Macromolec. Sci. B., 1977, v. 13, № 2, p. 255.
3. Громов В. И., Баранов В. Г., Березняк И. В., Гаспарян К. А., Френкель С. Я. Механика полимеров, 1974, № 3, с. 552.
4. Kobayashi K., Nagasawa T. J. Macromolec. Sci. B, 1970, v. 4, № 2, p. 331.
5. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 466.
6. Flory P. J. Proc. Roy. Soc. (London) A, 1956, v. 234, p. 60.
7. Clough S. B. J. Macromolec. Sci. B, 1970, v. 4, № 1, p. 199.
8. Баранов В. Г., Кренев В. В., Френкель С. Я. Физика твердого тела, 1975, т. 17, № 5, с. 1550.
9. Barham P., Keller A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 7, p. 1011.
10. Поддубный В. И., Баранов В. Г., Френкель С. Я., Леоско Е. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 818.
11. Clough S. B. Polymer Letters, 1970, v. 8, № 7, p. 519.
12. Penning A. J., Zwijsenburg A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 7, № 6, p. 1011.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
24.II.1981

УДК 541(64+183):539.199

ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ МЕЖФАЗНЫХ АДСОРБИОННЫХ СЛОЕВ ЖЕЛАТИНЫ ОТ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Миронюк Н. В., Бусол Т. Ф., Тарасевич Б. Н.,
Горюнов Ю. В., Измайлова В. Н., Сумм Б. Д.

Влияние конформационного состояния макромолекул биополимеров на поверхностные свойства в белковых системах представляет большой интерес как в теоретическом, так и в прикладном отношении. В связи с этим в данной работе изучали смачивание водой межфазных адсорбционных слоев желатины, сформированных на поверхности водного раствора в контакте с неполярной фазой (воздухом или бензолом) и перенесенных мето-