

УДК 541.64:532.78

**ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТНОГО ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ
НА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ОРИЕНТИРОВАННЫХ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ**

Владовская С. Г., Баранов В. Г.

На основе модели строения аморфных полимеров проведен термодинамический анализ зародышеобразования при кристаллизации ориентированных расплавов полимеров с учетом обобщенного влияния таких типов дефектов, как петли и проходные цепи на торцевой поверхности образующихся зародышей. Выведены уравнения, определяющие различные параметры, характеризующие процесс ориентационной кристаллизации. Найдено, что петли или складки, которые могут оставаться на поверхности зародыша и при больших степенях ориентации, приводят к повышению потенциального барьера зародышеобразования и к понижению температуры плавления при ориентации.

В большом числе исследований, выполненных в последние годы [1], было доказано, что полимерные монокристаллы в отличие от монокристаллов низкомолекулярных веществ не являются «идеальными». Наиболее значительными (т. е. чаще всего встречающимися) дефектами, несомненно, являются незакристаллизованные участки макромолекул на поверхности пластинчатых кристаллов. Иначе говоря, в соответствии с представлениями Фишера [2], на поверхности монокристаллов должны существовать петли, проходные цепи и концы цепей, образующих так называемый «дефектный пограничный слой».

В работе [3] была рассмотрена модель строения аморфных полимеров на основе теории гетерофазных флюктуаций [4] при предположении, что положение отдельных участков макромолекул в этих областях в аморфном состоянии приблизительно такое же, как и в монокристалле закристаллизованного полимера. С учетом этой модели было исследовано влияние петель на торцевой поверхности зародыша на образование пластинчатых кристаллов и показано, что свойства гетерофазных флюктуаций в значительной мере предопределяют термодинамические и кинетические характеристики процессов зародышеобразования, кристаллизации и последующего плавления полимерной системы.

С учетом дефектного пограничного слоя изменение свободной энергии ΔF при образовании пластинчатого зародыша на основе гетерофазной флюктуации при температуре $T < T_{\text{пл}}$ может быть представлено [3] в виде

$$\Delta F = 2\sigma_r v a + C\sqrt{v a} l \sigma_b - val \Delta f + 2T \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^{m_i} \Delta S_{ij} = \Delta F_0 + 2T \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^{m_i} \Delta S_{ij}, \quad (1)$$

где первое слагаемое учитывает изменение в ΔF при образовании границы раздела по торцу пластины (σ_r — удельное значение торцевой поверхностной свободной энергии; v — число цепей, выходящих на торцевую поверхность, a — площадь поперечного сечения одной цепи), второе — то же для боковой поверхности (σ_b — удельное значение свободной энергии, l — высота пластины или так называемая длина складки, C — константа, зависящая от геометрии пластинчатого зародыша), а третье слагаемое учитывает изменение свободной энергии при образовании кристаллической фазы объемом val (Δf — удельное значение объемной свободной энергии). Четвертое слагаемое, отражающее полимерную природу зародыша, — это суммарное изменение конформационной энтропии всех участков, не вошед-

ших в зародыш, где суммирование по i учитывает различные виды дефектных участков на поверхности монокристалла, а j — количество таких участков для каждого вида дефектности. Отличие уравнения (1) от представленного в работе [3] состоит в том, что в нем учтены дефектные области на обоих торцах зародыша и введено суммирование по различным видам дефектности.

Как показывают экспериментальные данные по нейтронному рассеянию [5] и результаты расчетов по методу Монте-Карло [6], макромолекулы в аморфном состоянии подчиняются гауссовой статистике, т. е. конформационную энтропию любого из дефектных участков длиной L_{ij} с расстоянием между точками закрепления $\langle h \rangle_{ij}$ можно записать в виде [7]

$$S_{ij} = k \ln W_{ij}, \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана,

$$W_{ij} = \left(\frac{3}{2\pi L_{ij} A} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \exp \left(- \frac{3\langle h^2 \rangle_{ij}}{2L_{ij} A} \langle h \rangle_{ij}^2 \right),$$

A — длина статистического сегмента, а предэкспоненциальный коэффициент является результатом нормировки W_{ij} [7].

В работе [3] показано, что при фиксации складчатого зародыша высотой l изменение конформационной энтропии дефектных участков должно быть функцией l .

В случае наложения деформации на такое надмолекулярное образование, как гетерофазная флуктуация (рис. 1), можно на основе работы [8] предположить, что при небольших степенях молекулярной деформации λ должно выполняться условие афинной деформации, сохраняться гауссово распределение и соответственно меняться расстояние между точками закрепления. Следовательно, значения ΔS_{ij} являются также и функциями λ ; при предположении, что все участки полимерной цепи, образующие при фиксации зародыша дефектную область, имеют некоторую эффективную длину $L_{mi}=L_{ti}=L_{i2}=\dots=L_{ij}=L_i$; уравнение (1) можно переписать в виде

$$\Delta F = \Delta F_0 + 2Tva \sum_{i=0}^n \varepsilon_i \Delta S_i(l, \lambda), \quad (3)$$

где ε_i — мера различных типов дефектности зародыша, $\varepsilon_i = m_i/va$, m_i — число участков различных типов дефектности, а $\Delta S_i(l, \lambda)$ — соответствующие усредненные изменения конформационных энтропий этих дефектных участков в зависимости от параметра молекулярной деформации λ .

Учитывая, что как первое, так и четвертое слагаемые уравнения (1) представляют изменения, происходящие на торцевой поверхности зародыша, в уравнении (1) их можно объединить и ввести новый параметр

$$\sigma_r'(l, \lambda, T) = \sigma_r + T \sum_{i=0}^n \varepsilon_i \Delta S_i(l, \lambda) \quad (4)$$

Уравнение (4) представляет собой удельное значение торцевой поверхностной свободной энергии при зародышобразовании в полимерах с учетом дефектности торцевой поверхности полимерного монокристалла и аналогично уравнению (2) в работе [9], в которой излишок поверхностной торцевой свободной энергии также объясняется уменьшением энтропии оставшихся незакристаллизованными участков цепей. Однако уравнение (4) в отличие от уравнения в работе [9] свидетельствует о том, что

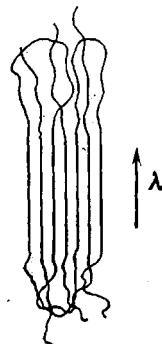


Рис. 1. Схема строения гетерофазной флуктуации, приводящей к образованию зародыша, включающего проходные цепи и петли

удельная поверхностная торцевая свободная энергия при кристаллизации полимеров не является величиной постоянной, а должна не только зависеть от степени дефектности монокристалла и изменений информационных энтропий участков на его поверхности, но и быть функцией параметра λ .

Как и классическое уравнение, обозначенное в выражении (1) ΔF_* [10], ΔF описывает поверхность, которая имеет седловидную точку с координатами l^* , $(\sqrt{va})^*$, определяемыми из следующей системы:

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial l} \Big|_{va} = 0 \quad \frac{\partial \Delta F}{\partial (va)} \Big|_l = 0 \quad (5)$$

Следуя анализу поверхности $\Delta F = \Delta F(l, \sqrt{va})$ [3], из системы (5) определяется нижняя граница для критических размеров l^* и $(\sqrt{va})^*$ зародышей, которые могут расти дальше спонтанно

$$(\sqrt{va})_{\lambda^*} = \frac{Cl^*(\lambda) \sigma_b}{2[l^*(\lambda) \Delta f - 2\sigma_t(l, \lambda, T)]} \quad (6)$$

а также их потенциальный барьер свободной энергии

$$\Delta F_{\lambda^*} = \frac{[Cl^*(\lambda) \sigma_b]^2}{4[l^*(\lambda) \Delta f - 2\sigma_t'(l, \lambda, T)]} \quad (7)$$

Существующий на практике интервал длин складок определяется из условия [3],

$$l(\lambda) \Delta f \geq 2\sigma_t'(l, \lambda, T) \quad (8)$$

Зная потенциальный барьер свободной энергии, можно рассчитать скорость зародышеобразования [11]

$$\dot{N}(\lambda) / \dot{N}(\lambda=1) = \exp\{-[\Delta F^*(\lambda) - \Delta F^*]/kT\} \quad (9)$$

где $\Delta F^* = \Delta F^*(\lambda=1)$.

Исходя из условия устойчивости метастабильного зародыша [3, 10] для кристаллов объемом $V > (lva)^*$, определяется его равновесная температура плавления по следующей формуле:

$$T_{\text{пл}}(val) = \frac{T_{\text{пл}} \left(1 - \frac{2\sigma_t}{l\Delta H_0} - \frac{C\sigma_b}{\Delta H_0 V va} \right)}{1 + \frac{T_{\text{пл}}}{\Delta H_0 l} [\sigma_t'(l, \lambda, T_{\text{пл}}) - \sigma_t]} \quad (10)$$

При сравнении с классической теорией [10] видно, что уравнения (6), (7) и (10) имеют тождественный вид с уравнениями соответствующих параметров [10], за исключением того, что вместо σ_t введена величина $\sigma_t'(l, \lambda, T)$, учитывающая полимерную природу монокристалла.

На основе сделанных выше предположений и полученных выражений для термодинамических величин рассмотрим влияние различных видов дефектности на зародышеобразование в условиях молекулярной деформации. Будем считать, что к моменту фиксации потенциальных зародышей торцевая поверхность гетерофазной пластинки будет состоять из петель и проходных цепей, так как, согласно работе [2], концы цепей не дают вклада в конформационную энтропию. В этом случае энтропийный член в уравнении (3) должен разбиться на две суммы, одна из которых является изменением конформационной энтропии петлеобразных участков, а другая — проходных цепей вследствие ориентационной кристаллизации.

Таким образом, при фиксации зародыша его торцевая поверхность состоит из проходных цепей длиной L_1 и наиболее вероятным расстоянием между точками закрепления их концов внутри двух флюктуаций ($\langle h \rangle_{01}$ и петлеобразными участками длиной L_2 с наиболее вероятным расстоянием между концами $\langle h \rangle_{02}$, подчиняющихся гауссовому распределению (2)).

Учитывая, что при образовании зародыша высотой l расстояние между концами петлеобразного участка остается постоянным [3], а расстояние между концами проходной цепи меняется [2], т. е. $\langle h \rangle_1 = \langle h \rangle_{01} - l$, можно на основе формулы (2) рассчитать изменения конформационных энтропий в отсутствие деформации проходной цепи [12]

$$\Delta S_1 \approx kl \left[\frac{3l}{2A(L_1-l)} + \frac{1}{L_1-l} - \frac{3}{L_1-l} \sqrt{\frac{2L_1}{3A}} + \frac{2}{\lambda \sqrt{2/3} L_1 A} - \frac{3}{2L_1} \right] \quad (11)$$

и петлеобразного участка

$$\Delta S_2 \approx kl \left(\frac{1}{L_2-l} - \frac{3}{2L_2} \right) \quad (11a)$$

Рассмотрим случай одноосного растяжения гетерофазной флюктуации, когда направление деформации совпадает с направлением упаковки цепей. При афинной деформации и условии сохранения гауссова распределения, т. е. в области малых λ , наиболее вероятное расстояние между концами петель вдоль направления деформации будет [8]

$$\langle h \rangle_{2,\lambda} = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \langle h \rangle_{02}, \quad (12)$$

а расстояние между концами проходной цепи

$$\langle h \rangle_{1,\lambda} = \lambda \langle h \rangle_{01} - l \quad (12a)$$

И в условиях молекулярной деформации вместо выражений (11) и (11a) можно записать для проходной цепи [12]

$$\Delta S_{1,\lambda} \approx kl \left[\frac{3l}{2A(L_1-l)} + \frac{\lambda^2}{L_1-l} - \frac{3\lambda}{L_1-l} \sqrt{\frac{2L_1}{3A}} + \frac{2}{\lambda \sqrt{2/3} L_1 A} - \frac{3}{2L_1} \right] \quad (13)$$

и для петли

$$\Delta S_{2,\lambda} \approx kl \left[\frac{1}{\lambda(L_2-l)} - \frac{3}{2L_2} \right] \quad (13a)$$

Уравнения (13) и (13a) представляют собой усредненные изменения конформационной энтропии проходных цепей и петель при одноосном растяжении в зависимости от параметра молекулярной деформации λ . В общем случае в число цепей v , выходящих на торцевую поверхность, должны входить и концы цепей, однако для простоты будем считать, что

$$v = m_1 + m_2, \quad (14)$$

где m_1 — число проходных цепей, а m_2 — число цепей, составляющих петлеобразные участки на поверхности зародыша. Тогда уравнение (4) можно переписать следующим образом:

$$\sigma_t'(l, \lambda, T) = \sigma_t + T[\varepsilon_1 \Delta S_1 + \varepsilon_2 \Delta S_2], \quad (15)$$

где $\varepsilon_1 = m_1/va$, $\varepsilon_2 = m_2/2va$ являются частичными характеристиками дефектной области кристалла: ε_1 — величина, обратная площади поверхности кристалла, приходящейся на конец проходной цепи, а ε_2 — то же самое для петли, причем $(1/2)m_2$ — число петель. Подстановка соотношения (15) в уравнение (3) позволяет исследовать зародышеобразование в условиях молекулярной деформации при разном соотношении проходных цепей и петель. В общем случае, когда $L_1 \neq L_2$, уже нельзя определить интервал длин зародышей в простом виде, полученном в работе [3]; так же трудно вывести уравнения, определяющие L_1 и L_2 в отдельности. Но в случае $\varepsilon_2 = 0$ получаем неравенство для эффективной длины проходной цепи L_1 в зависимости от изменения λ в соответствии с анализом, проведенным в работе [3]

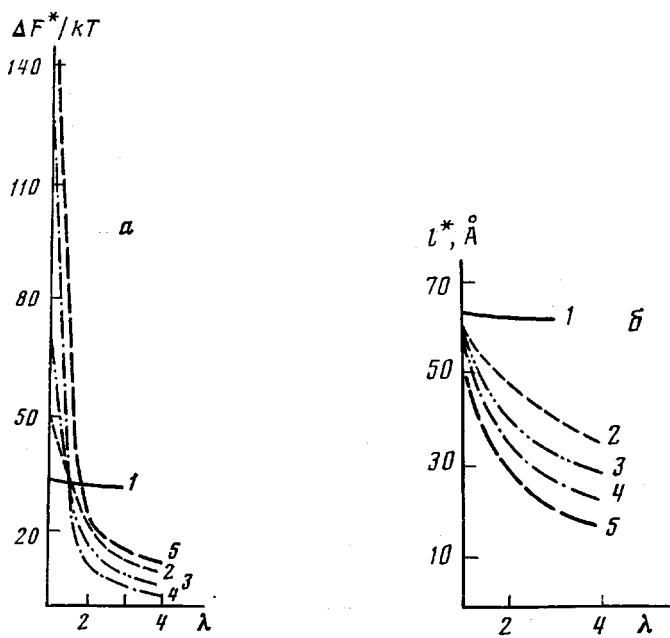


Рис. 2. Зависимости потенциальных барьеров различных видов зародышеобразования (а) и высоты l^* различных видов зародышей (б) от параметра молекулярной деформации λ (здесь и на рис. 3 и 4): 1 – складчатые зародыши (ось λ расположена параллельно упаковке цепей); 2 – зародыши, включающие $\approx 30\%$ проходных цепей и $\approx 70\%$ образующих петли; 3 – зародыши, включающие $\approx 50\%$ цепей проходных и образующих петли; 4 – зародыши, включающие $\approx 70\%$ проходных цепей и $\approx 30\%$ цепей, образующих петли; 5 – спирообразные зародыши

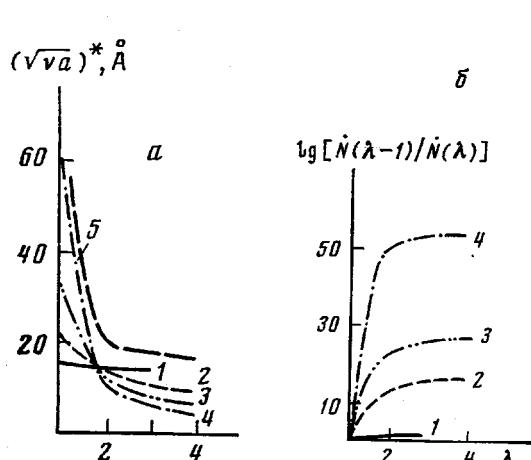


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости $(\bar{v}va)^*$ (а) и относительной скорости зародышеобразования (б) от λ для различных видов зародышей

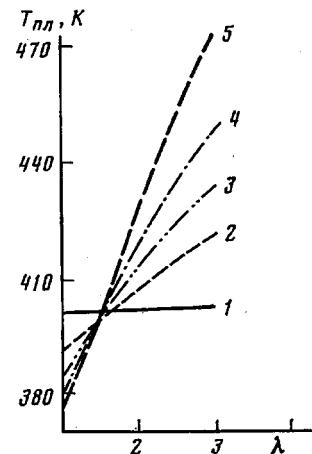


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость температуры плавления $T_{\text{пл}}(\text{val})$ от параметра молекулярной деформации λ для различных типов зародышей ($l=100$, $\bar{v}va=150 \text{ \AA}$)

$$\left(L_1 \Delta f + 2\sigma_r - 2\lambda^2 kT\epsilon_1 + 6\lambda kT\epsilon_1 \sqrt{\frac{2L_1}{3A}} + 3kT\epsilon_1 - \frac{4}{\lambda} kT\epsilon_1 \sqrt{\frac{3L_1}{2A}} \right)^2 - (16)$$

$$-8\sigma_r \left(L_1 \Delta f + \frac{3L_1 kT\epsilon_1}{A} + 3kT\epsilon_1 - \frac{4}{\lambda} kT\epsilon_1 \sqrt{\frac{3L_1}{2A}} \right) \geq 0,$$

а при $\epsilon_1=0$ можно определить значение эффективной длины петли для соответствующего случая деформации

$$L_2 \geq \frac{\left(2\sqrt{\sigma_r} + \sqrt{\frac{2kT\varepsilon_2}{\lambda}}\right)^2}{2\Delta f} - \frac{3}{2} \cdot \frac{kT\varepsilon_2}{\Delta f} \quad (16a)$$

Для случая $L_1=L_2$ были рассчитаны в зависимости от λ термодинамические параметры по полученным уравнениям для ПЭ ($\Delta H_0=28 \cdot 10^7$ Дж/ m^3 ; $\Delta S_{пл}=0,676 \cdot 10^6$ Дж/ $m^3 \cdot K$; $T_{пл}=417$ К; $\sigma_r=40 \cdot 10^{-3}$ Дж/ m^2 ; $\sigma_b=10 \cdot 10^{-3}$ Дж/ m^2 при $T=373$ К; $L=350 \cdot 10^{-3}$ м) при разных соотношениях ε_1 и ε_2 : 1) $\varepsilon_1=0$, $\varepsilon_2=0,053 \cdot 10^{20}$ м $^{-2}$ (100% цепей образуют петли); 2) $\varepsilon_1=-0,016 \cdot 10^{20}$ м $^{-2}$, $\varepsilon_2=0,037 \cdot 10^{20}$ м $^{-2}$ (приблизительно 30% цепей проходных и 70% цепей образуют петли); 3) $\varepsilon_1=\varepsilon_2=0,026 \cdot 10^{20}$ м $^{-2}$ ($\approx 50\%$ цепей проходных и образующих петли); 4) $\varepsilon_1=0,037 \cdot 10^{20}$ м $^{-2}$, $(\varepsilon_2=0,016 \cdot 10^{20}$ м $^{-2}$ ($\approx 70\%$ цепей проходных и $\approx 30\%$ цепей, образующих петли)); 5) $\varepsilon_1=0,053 \cdot 10^{20}$ м $^{-2}$, $\varepsilon_2=0$ (все цепи являются проходными).

На рис. 2, а представлены изменения потенциальных барьеров для различных типов зародышеобразования в зависимости от λ . Включение проходных цепей ($\approx 1/3$ от всего количества, кривая 2) резко увеличило потенциальный барьер зародышеобразования в отсутствие деформации по сравнению с образованием идеально складчатых зародышей. При этом дальнейшее увеличение числа проходных цепей практически не сказывается на переходе от зародышеобразования, включающего проходные цепи и петли, к спообразным зародышам, который происходит при меньших значениях параметра λ , по сравнению с переходом идеально складчатые зародыши (кривая 1) — спообразные зародыши (кривая 5). Как показали расчеты, образование спообразных зародышей в отсутствие деформации маловероятно.

Одновременный учет проходных цепей и петель практически не сказывается на высоте зародыша (рис. 2, б), но несколько уменьшает площадь его торцевой поверхности (рис. 3, а). С ростом параметра λ постепенно уменьшается общее число цепей v , выходящих на торцевую поверхность зародыша, но одновременно увеличивается количество проходных цепей.

Представленные на рис. 3, б зависимости относительной скорости зародышеобразования с ростом λ иллюстрируют сильное влияние количества проходных цепей, входящих в зародыши, на скорость их образования. Следовательно, можно сделать вывод, что с ростом молекулярной деформации происходит постепенное распрямление цепей, число зародышей в направлении деформации растет, соответственно критические размеры этих зародышей уменьшаются.

Как видно на рис. 4, спообразные зародыши (кривая 5) имеют температуру плавления, которая практически бесконечно растет с увеличением λ , что соответствует например, экспериментальным данным работы [13]. Однако в отсутствие деформации или при ее малых степенях интервал $T_{пл}-T_c$, где T_c — температура кристаллизации, с увеличением числа проходных цепей уменьшается, что указывает на нестабильность таких морфологических структур, как спообразные зародыши при малых степенях λ .

Присутствие петель несколько снижает температуру плавления (кривая 4) и выводит кривую зависимости температуры плавления от λ на плато. Следовательно, именно петли или складки на торцевой поверхности зародыша, образующиеся вследствие большой степени свертнутости макромолекул или полидисперсности полимера, приводят к снижению $T_{пл}(val)$ при ориентационной кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тюдзе Р., Каваи Т. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1977.
2. Фишер Э. В. В кн.: Физическая химия полимеров за рубежом: Сб. статей. Сост. Роговин З. А., Малкин А. Я. М.: Мир, 1970, с 37.
3. Бороховский В. А., Гаспарян К. А., Мирзоев Р. Г., Баранов В. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2406.

4. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, с. 454.
5. Robertson R. F. Ann. Rev. Mat. Sc., 1975, v. 5, p. 73.
6. Сарыбаш А. А., Бирштейн Т. М., Спворцов А. М. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 6, с. 1404.
7. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 466.
8. Kuhn W. J. Polymer Sci., 1946, v. 1, № 5, p. 380.
9. Wunderlich B, Mehta A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, p. 255.
10. Lauritzen J. I., Jr, Hoffman J. D. J. Res. Nat. Bur. Standards A., 1960, v. 64, № 1, p. 73; J. Res. Nat. Bur. Standards A., 1961, v. 65, № 4, p. 297.
11. Зябцкий А. Теоретические основы формования волокон. М.: Химия, 1979, с. 503.
12. Vladovskaya S. G., Baranov V. G. Acta Polymerica, 1982, B, 32, № 2.
13. Krigbaum W. R., Dawkins J. V., Via G. H., Balta J. J. Polymer Sci. A-2, 1966, v. 4, № 3, p. 475.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26.VII.1981

INFLUENCE OF THE DEFECTIVE BOUNDARY LAYER ON NUCLEATION DURING CRYSTALLIZATION OF ORIENTED POLYMER MELTS

Vladovskaya S. G., Baranov V. G.

S u m m a r y

The thermodynamic analysis of nucleation during crystallization of oriented polymer melts is accomplished basing on the model of the structure of amorphous polymers and taking into account the generalized effect of such defects as loops and communicating chains on the end surface of formed nuclei. The equations for the determination of various parameters characterizing the process of orientational crystallization are derived. The loops and folds remaining on the nucleus surface at high degrees of orientation are shown to increase the potential barrier of nucleation and to decrease the melting point at the orientation.