

# К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПРЕДЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

*Голубев В. М.*

Как известно, равновесная температура плавления кристаллов полимера с полностью вытянутыми макромолекулами недоступна для прямого эксперимента в области бесконечно больших ММ. Для ее определения предложены различные методы экстраполяции, исходя из данных, получаемых для сравнительно низкомолекулярных гомологов [1–4]. Во многих случаях применение этих формул приводит к заметно различающимся результатам [2–10]. Хотя обоснованность этого рода допущений при выводе формул и другие возможные причины расхождений обсуждались неоднократно [1–6, 10], полной ясности здесь нет. Отсутствуют работы, в которых проводился бы детальный математический анализ этих формул. Между тем противоречия в них можно установить, если обратиться, например, к результатам исследования полиметилена. При дифференцировании формулы Бродхарста [2] по обратной величине числа повторяющихся звеньев в цепи  $z$  получим, что производная  $dT/d(1/z)$  остается конечной при неограниченном росте  $z$ . Этот же результат имеем для первоначального уравнения Флори [1]. Но, согласно уравнению Флори – Врайя [3],  $dT/d(1/z) \rightarrow \infty$  при  $1/z=0$ , как и в модифицированном уравнении этого типа [4].

Таким образом, зависимость температуры плавления от ММ в области предельно высоких ММ в указанных уравнениях принципиально различна. Поэтому представляет интерес более строгий анализ этой проблемы. В данной работе предпринята попытка выполнить его на основе общих термодинамических соотношений, описывающих двухфазное равновесие кристалл – расплав в полимергомологических рядах.

Рассмотрим монокристалл произвольной формы, образованный вытянутыми макромолекулами с числом звеньев  $z$  в каждой, находящийся в равновесии с окружающей его жидкой фазой того же полимера. Пусть состояние этой фазы определяется только температурой  $T$  и давлением  $P$ . По отношению к ней кристалл – открытая система, поэтому из термодинамики малых систем [11] можно записать следующее уравнение:

$$d\mu = -(S/n)dT + (V/n)dP - (1/n)dX, \quad (1)$$

где  $S$  и  $V$  – энтропия и объем кристалла;  $\mu$  и  $n$  – химический потенциал макромолекул и число их в кристалле;  $X$  – потенциал, характеризующий работу образования кристалла при постоянных  $T$  и  $P$ . Полагаем, в соответствии с существующими представлениями [10–12, 13, с. 317], что равновесие, по крайней мере метастабильное, возможно для кристаллов любого размера, если они не слишком малы ( $n \gg 1$ ). Последнее диктуется заменой дискретного спектра экстенсивных переменных на непрерывную величину [11]. Для жидкой фазы из уравнения Гиббса – Дюгема

$$d\mu = -sdT + vdP, \quad (2)$$

где  $s$  и  $v$  – энтропия и объем, отнесенные к одной макромолекуле, а  $\mu$  при равновесии одинаковы [11]. Из формул (1) и (2) при  $dP=0$  получим

$$dT/dX = 1/n[s - (S/n)],$$

откуда следует, что температура равновесия системы меняется с изменением работы образования кристалла. Поэтому, чтобы обеспечить надежную экстраполяцию к бесконечно длинным цепям, необходимо прежде установить однозначное соответствие между переменными  $X$  и  $z$  в го-

мологическом ряду. Другими словами, только при этом условии длину макромолекул удается ввести в качестве независимого параметра рассматриваемой системы. Нетрудно показать, используя связь среднего поверхностного натяжения кристалла с работой его образования [13, с. 321], что такое соответствие достигается для призматических кристаллов, поперечный размер которых для любого из гомологов определяется по теореме Вульфа о равновесной форме кристалла [14]. Так как один из линейных размеров кристалла задан длиной вытянутой молекулы, можно ожидать, что и при сохранении в гомологическом ряду другой, наперед выбранной формы кристалла,  $X$  однозначно связана с  $z$ . При этом, разумеется, должны сохраняться в этом ряду пространственная группа кристаллической решетки и микроструктура поверхностных слоев, куда входят концевые группы и примыкающие к ним звенья цепи.

С учетом этих замечаний перепишем уравнение (1) в новых переменных

$$d\mu = -(S/n) dT + (V/n) dP + (\partial \mu / \partial z)^{\alpha} dz, \quad (3)$$

где  $(\partial \mu / \partial z)^{\alpha} = (\partial \mu / \partial X) (\partial X / \partial z) = -(1/n) (\partial X / \partial z) < 0$ , так как  $X > 0$  и увеличивается с ростом  $z$ . Для жидкой фазы, также принимая во внимание зависимость  $\mu$  от  $z$  в гомологическом ряду, введем дополнительный член в уравнение (2)

$$d\mu = -s dT + v dP + (\partial \mu / \partial z)^{\beta} dz \quad (4)$$

Выражения (3) и (4) верны при  $z \gg 1$  (условие, которое, как и выше для  $n$ , обеспечивает переход к дифференциалам). Объединяя соотношения (3) и (4), получим уравнение существования системы кристалл – расплав в бесконечном ряду полимергомологов

$$[s - (S/n)] dT = [v - (V/n)] dP + (\mu_N^{\beta} - \mu_N^{\alpha}) dz, \quad (5)$$

где  $\mu_N = (\partial \mu / \partial z)_{TP}$  определим как химический потенциал повторяющегося звена. Уравнение (5) пригодно и для описания равновесия с участием ламеллярного кристалла [14] с вытянутыми цепями. Действительно, такую ламель в целом можно принять за бесконечно протяженную плоскую пленку с общим натяжением  $\gamma$  и записать для нее [13, с. 259]

$$d\mu = -(S/n) dT + (V/n) dP - a^{\alpha} d\gamma,$$

где  $a^{\alpha}$  – площадь поперечного сечения макромолекулы. Если приращение  $\gamma$  достигается за счет приращения  $z$  при произвольно большой площади ламели, то снова приходим к уравнению (3).

Исследуем уравнение (5). По определению

$$\lim_{z \rightarrow \infty} (\mu / z) = \mu_N^0 \quad (6)$$

и в этом пределе химические потенциалы звеньев выравниваются в обеих фазах при равновесии. Воспользовавшись вытекающими из формул (3) и

(4) соотношениями  $(\partial \mu / \partial T)_{P,z}^{\alpha} = -S/n$  и  $(\partial \mu / \partial T)_{P,z}^{\beta} = -s$ , определим

$$\partial \mu_N^{\alpha} / \partial T = -\partial (S/n) / \partial z = -s_N^{\alpha}, \quad \partial \mu_N^{\beta} / \partial T = -\partial s / \partial z = -s_N^{\beta}, \quad (7)$$

откуда при постоянных  $T$  и  $P$

$$S/n = \int s_N^{\alpha} dz, \quad s = \int s_N^{\beta} dz \quad (8)$$

с точностью до аддитивной постоянной, которая исчезает в разности  $s - (S/n) = \Delta s$ . Разложим далее  $s_N^{\beta} - s_N^{\alpha} = \Delta s_N$  в степенной ряд по  $x = 1/z$  и  $\Delta T = T - T^{\circ}$ , где  $T^{\circ}$  – гипотетическая температура равновесия системы при  $x=0$ , т. е. искомая предельная температура плавления. С помощью ин-

тегралов (8) найдем

$$x\Delta s = \Delta s_N^0 - (\partial \Delta s_N / \partial x)^0 x \ln x + (\partial \Delta s_N / \partial T)^0 \Delta T - \frac{1}{2} (\partial^2 \Delta s_N / \partial x^2)^0 x^2 - \\ - (\partial^2 \Delta s_N / \partial x \partial T)^0 x (\ln x) \Delta T + \frac{1}{2} (\partial^2 \Delta s_N / \partial T^2)^0 (\Delta T)^2 - \dots \quad (9)$$

Запишем также ряд для  $\mu_N^0 - \mu_N^a = \Delta \mu_N$

$$\Delta \mu_N = (\partial \Delta \mu_N / \partial x)^0 x - \Delta s_N^0 \Delta T + \frac{1}{2} (\partial^2 \Delta \mu_N / \partial x^2)^0 x^2 - (\partial \Delta \mu_N / \partial x)^0 x \Delta T - \\ - \frac{1}{2} (\partial \Delta \mu_N / \partial T)^0 (\Delta T)^2 + \dots, \quad (10)$$

где использованы определения (6) и (7). Верхний индекс у частных производных указывает, что соответствующие величины относятся к  $x=0$ ,  $\Delta T=0$ . Перепишем уравнение (5) при  $dP=0$  в виде

$$dT/dx = -\Delta \mu_N / x^2 \Delta s \quad (11)$$

Подставим сюда ряды (9) и (10), введем обозначение  $y=\Delta T$  и заменим уравнение (11) эквивалентной системой уравнений

$$\begin{aligned} dx/dt &= ax + f(x, y) \\ dy/dt &= cx + ay + g(x, y), \end{aligned} \quad (12)$$

где  $a = \Delta s_N^0$ ,  $c = -(\partial \Delta \mu_N / \partial x)^0$ , а  $f$  и  $g$  содержат остальные члены рядов (9) и (10), причем  $f(0, 0) = g(0, 0) = 0$ . Применив двукратно правило Лопитала, найдем, что при  $x=0$ ,  $y=0$  отношение

$$(|\partial f / \partial x| + |\partial f / \partial y| + |\partial g / \partial x| + |\partial g / \partial y|) / (|x| + |y|)^0$$

стремится к нулю при  $0 < \delta < 1$ . По результатам этого анализа точка  $x=0$ ,  $y=0$  есть узловая точка уравнений (12), в которой все интегральные кривые примыкают к ней и имеют общую касательную [15]. Отсюда ясно, что только одно из уравнений типа Флори [1] либо типа Флори – Врайя [3, 4] может быть решением уравнения (11). Определим в связи с этим величину  $dT/dx$  при  $x=0$ . Учитывая, что  $\lim_{x \rightarrow 0} (x \Delta s) = \Delta s_N^0$  – конечная величина, найдем предел отношения  $\Delta \mu_N/x$  в уравнении (1). Вместе с определениями (7) это дает

$$\lim_{x \rightarrow 0} (dT/dx) = -(c/a) + \lim_{x \rightarrow 0} (dT/dx)$$

Очевидно, производная  $dT/dx$  должна стремиться к бесконечности, так как в ряду (10) величина  $(\partial \Delta \mu_N / \partial x)^0$  ограничена.

Формально существует второй вариант решения, когда  $c=0$  [15]. Однако пока нет смысла обсуждать его в деталях, так как трудно обосновать совпадение  $(\partial \mu_N / \partial x)^0$  в существующих фазах. Это трудно согласовать и с имеющимся экспериментом [16]. Ограничимся поэтому констатацией полученного факта, что в этом случае  $dT/dx$  стремится к нулю.

Решение дифференциального уравнения (11) составляет предмет отдельного исследования. Заметим только, что это решение, по-видимому, вообще нельзя свести к квадратурам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. J. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 223.
2. Broadhurst M. G. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, № 10, p. 2578.
3. Flory P. J., Vrij A. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 22, p. 3548.

4. Hay J. N. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 12, p. 2845.
5. Quinn F. A., Mandelkern L. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 13, p. 3178.
6. Beech D. R., Booth C. J. Polymer Sci. B, 1970, v. 8, № 10, p. 731.
7. Afifi-Effat A. M., Hay J. N. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1972, Part 2, v. 68, № 4, p. 656.
8. Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Гарбар Н. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 813.
9. Wunderlich B., Czornyj G. Macromolecules, 1977, v. 10, № 5, p. 906.
10. Романевич О. В., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2417; 1980, т. 22, № 11, с. 2416.
11. Hill T. L. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, № 12, p. 3182.
12. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.—Л.: Химия, 1966, с. 31, 146.
13. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
14. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, т. 1, с. 227.
15. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, 1971, с. 66.
16. Голубев В. М. Журн. физ. химии, 1982, т. 51, № 6, с. 1378.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
23.IV.1984

УДК 541.64:532.155

## ОБ АНОМАЛЬНЫХ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ БИНАРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

*Митлин В. С., Маневич Л. И.*

Во многих экспериментах по исследованию реологических свойств бинарных полимерных смесей было отмечено наличие резких экстремумов на концентрационной зависимости вязкости смеси [1]. В работе [2] было показано, что аномальное изменение вязкости бинарной полимерной смеси связано с приближением к границе термодинамической устойчивости системы — спинодали. Была получена положительная поправка к вязкости, которая при приближении к спинодали стремилась к бесконечности как первая степень корреляционной длины. Из-за неучета осмотических сил поправка к вязкости определялась лишь флуктуациями концентрации. Однако взаимодействие осмотических сил и сил вязкого трения является определяющим механизмом динамики полимерных растворов и расплавов, что нашло свое отражение во многих микроскопических моделях движения полимерных смесей [3]. В настоящей работе вопрос об аномальном изменении вязкости решается с учетом вклада осмотических сил в процессы переноса импульса.

Рассматривается движение бинарной полимерной смеси постоянной плотности  $\rho$  в рамках решеточной модели Флори — Хаггинса [4]. Выражение для свободной энергии смеси в расчете на один узел решетки записывается в форме [5]

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{\varphi \ln \varphi}{N_A} + \frac{(1-\varphi) \ln (1-\varphi)}{N_B} + \chi \varphi (1-\varphi) + \frac{a^2 (\nabla \varphi)^2}{36 \varphi (1-\varphi)} \quad (1)$$

Здесь  $\varphi$  — доля мономеров компонента  $A$ ;  $k_B$  — константа Больцмана;  $N_A$  и  $N_B$  — степени полимеризации;  $\chi$  — параметр Хаггинса;  $a$  — шаг решетки. Градиентный член учитывает возникающие при приближении к двухфазной области флуктуационные неоднородности.

Реологическое уравнение полимерной смеси запишем в виде

$$\sigma_{ij} = \eta \left( \frac{\partial V_i}{\partial x_j} + \frac{\partial V_j}{\partial x_i} \right) - \delta_{ij} (P_A + P_B), \quad (2)$$