

УДК 541.64:539.3

О МЕХАНИЗМЕ ПЛАВЛЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Беляев О. Ф.

Теоретически сопоставлены два механизма плавления ориентированных полимеров — плавление с уменьшением продольных или поперечных размеров кристаллов. Как для кристаллов без складок, так и для отожженных кристаллов со складками плавление происходит в две стадии. На первой стадии плавления происходит за счет уменьшения продольных размеров кристаллов, на второй — в основном за счет уменьшения поперечных размеров кристаллов. Первая стадия плавления обратима, вторая стадия — необратима. Для неотожженных кристаллов со складками имеется только одна стадия плавления кристаллов за счет уменьшения их поперечных размеров. Продольный размер кристаллов не меняется. Эта стадия плавления необратима.

Согласно теории Флори [1], плавление ориентированных полимеров происходит в некоторой области температур и связано с уменьшением продольных размеров кристаллов (размеров кристаллов вдоль цепи, толщины кристаллов). Плавление заканчивается, когда продольный размер кристаллов становится равным нулю. Однако теория Флори не учитывает другого возможного механизма плавления — плавления с уменьшением поперечных, а не продольных размеров кристаллов [2]. В настоящей работе сделана попытка сопоставить эти два механизма плавления. При этом в отличие от теории Флори рассматривается не плавление кристаллов без складок, а более общий случай — плавление кристаллов со складками. При рассмотрении, как и в теории Флори, полагается, что оси молекул в кристаллах ориентированы преимущественно вдоль направления растяжения.

На рис. 1, а схематически изображена одна из молекул, входящих в исходный кристалл. Если после кристаллизации при повышении температуры происходит уменьшение продольных размеров (толщины) кристаллов, то в закристаллизованной молекуле образуются петли (рис. 1, б). Будем полагать, что материал в петле находится в таком же состоянии, что и в аморфном неориентированном полимере. Тогда аналогично работам [3, 4] нетрудно показать, что средняя свободная энергия f_k такой молекулы отличается от средней свободной энергии f_a этой же молекулы в аморфном состоянии на величину

$$\Delta f = f_k - f_a = 2ta\sigma_r - aL\Delta Ht \frac{T_0 - T}{T_0} + \frac{3}{2} kT \left\{ \frac{\langle h^2 \rangle - 2\langle z \rangle L + L^2}{(A - tL_0 + L_0 - L)l} - \frac{\langle h^2 \rangle}{Al} \right\} \quad (1)$$

Здесь t — среднее число сегментов молекулы (отрезка молекулы между соседними по цепи сшивками) в поперечном сечении кристалла ($(t-1)$ — среднее число складок молекулы в кристалле, $t=1$ соответствует кристаллу без складок); l — длина статистического сегмента; a — площадь его поперечного сечения; L_0 — средний продольный размер исходного кристалла; L — средний продольный размер кристалла с петлями (рис. 1); A — средняя контурная длина отрезка цепи между соседними по цепи узлами; σ_r — торцевая поверхностная энергия кристалла в расчете на единицу площади торцевой поверхности; ΔH — теплота плавления в расчете на единицу объема кристалла; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура, при которой находится кристалл; T_0 — равновесная темпе-

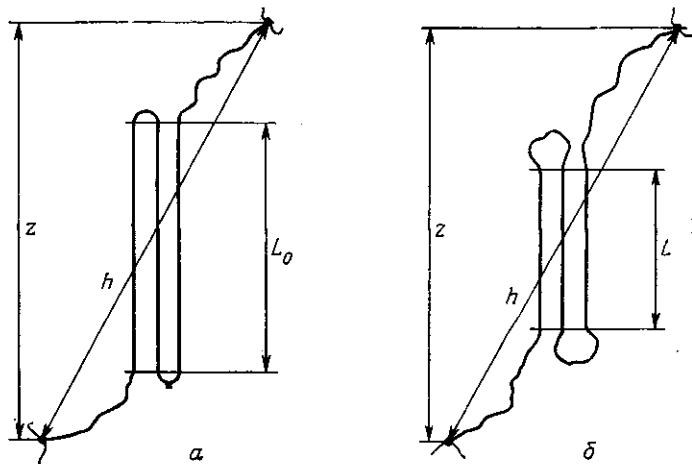


Рис. 1. Схематическое изображение молекулы, входящей в кристалл. Направление растяжения образца вертикально. Пояснения в тексте

ратура плавления кристаллов в неспицом полимере без учета поверхностной энергии; $\langle h^2 \rangle = \frac{Al(\alpha^2 + 2/\alpha)}{3}$ — среднеквадратичное расстояние между соседними по цепи узлами молекулы; $\langle z \rangle = \alpha \left(\frac{2Al}{3\pi} \right)^{1/2}$ — средняя

проекция вектора, соединяющего соседние по цепи узлы молекулы, на направление растяжения [5]; α — степень растяжения образца.

В формуле (1) не учитывается боковая поверхностная энергия кристаллов. Это справедливо, если поперечные размеры кристаллов настолько велики, что их боковой поверхностной энергией можно преигнорировать.

Величина Δf показывает как меняется свободная энергия кристалла, если к нему из аморфного состояния добавляется еще одна молекула. Если $\Delta f < 0$, то добавление к кристаллу еще одной молекулы уменьшает его свободную энергию, т. е. термодинамически выгодно. Поэтому будет выгодно увеличение поперечного размера кристалла. Если $\Delta f > 0$, то, наоборот, термодинамически выгодно уменьшение поперечного размера кристалла. При $\Delta f = 0$ кристалл в поперечном направлении будет находиться в равновесии с расплавом. Следовательно, приравняв Δf нулю и решив полученное уравнение относительно температуры, получим выражение для определения той температуры T_{\perp} , при которой будет это равновесие

$$\frac{1}{T_{\perp}} = \frac{1}{1 - 2\sigma_r/(L\Delta H)} \left\{ \frac{1}{T_0} + \frac{1.5k}{aL\Delta H t} \left[\frac{\langle h^2 \rangle - 2\langle z \rangle L + L^2}{(A - tL_0 + L_0 - L)l} - \frac{\langle h^2 \rangle}{Al} \right] \right\} \quad (2)$$

Продифференцируем теперь Δf по L

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial L} = -a\Delta H t \frac{T_0 - T}{T_0} + \frac{3}{2} kT \left\{ \frac{\langle h^2 \rangle - 2\langle z \rangle L + L^2}{(A - tL_0 + L_0 - L)^2 l} - 2 \frac{\langle z \rangle - L}{(A - tL_0 + L_0 - L)l} \right\} \quad (3)$$

Если эта производная отрицательна, то свободная энергия кристалла с увеличением толщины кристалла L уменьшается, т. е. термодинамически выгодно увеличение продольного размера кристалла. Наоборот, если производная положительна, то термодинамически выгодно уменьшение продольного размера кристалла. Наконец, если производная равна нулю, кристалл в продольном направлении находится в равновесии с расплавом.

Приравняв производную нулю и решив полученное уравнение относительно температуры, получим выражение для определения той темпе-

ратуры T_{\parallel} , при которой это равновесие имеет место

$$\frac{1}{T_{\parallel}} = \frac{1}{T_0} + \frac{1,5k}{al\Delta H t} \left\{ \frac{\langle h^2 \rangle - 2\langle z \rangle L + L^2}{(A-tL_0+L_0-L)^2} - 2 \frac{\langle z \rangle - L}{A-tL_0+L_0-L} \right\} \quad (4)$$

Сопоставляя выражения для T_{\perp} и T_{\parallel} , можно видеть, что T_{\parallel} не зависит от торцевой поверхностной энергии кристалла, а T_{\perp} – зависит. Здесь необходимо отметить также следующее. Если $t=1$, т. е. кристаллизация происходит без складывания, то величина $(A-tL_0+L_0-L)=(A-L)$, т. е. от L_0 не зависит. Поэтому для кристаллов без складок ни T_{\perp} , ни T_{\parallel} не зависят от L_0 . Если же $t \neq 1$ (кристаллизация происходит со складыванием), то как T_{\perp} , так и T_{\parallel} будут зависеть от L_0 .

Используя выражения для T_{\perp} и T_{\parallel} , выражения (1) и (3) можно переписать следующим образом:

$$\Delta f = - \left(1 - \frac{2\sigma_r}{L\Delta H} \right) aL\Delta H t \frac{T_{\perp}-T}{T_{\perp}} \quad (5)$$

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial L} = -a\Delta H t \frac{T_{\parallel}-T}{T_{\parallel}} \quad (6)$$

Величина $2\sigma_r/(L\Delta H)$ обычно < 1 . Поэтому при $T < T_{\perp}$ изменение свободной энергии $\Delta f < 0$, т. е. термодинамически выгодно увеличение поперечного размера кристаллов. При $T > T_{\perp}$ величина $\Delta f > 0$ – термодинамически выгодно уменьшение поперечного размера кристаллов. При $T=T_{\perp}$ величина $\Delta f=0$ и кристалл в поперечном направлении находится в равновесии с расплавом. При изменении поперечного размера ни T_{\perp} , ни T_{\parallel} не меняются, так как от этого размера они не зависят. Конечно, это справедливо лишь при достаточно большом поперечном размере кристаллов, когда боковой поверхностной энергией можно пренебречь. Если же поперечные размеры кристаллов малы, боковую поверхностную энергию необходимо учитывать. Нетрудно показать, что учет этой энергии приводит к уменьшению как T_{\perp} , так и T_{\parallel} , причем к тем большему, чем меньше поперечный размер кристалла. Вследствие этого если при некоторой температуре T поперечный размер кристалла уменьшается, то при поддержании данной температуры постоянной или при ее увеличении $\Delta f > 0$ и уменьшение поперечных размеров будет происходить до тех пор, пока кристалл полностью не расплавится.

Рассмотрим теперь изменение продольного размера кристалла. Если $T < T_{\parallel}$, то $\partial \Delta f / \partial L < 0$ – термодинамически выгодно увеличение продольного размера кристалла, если $T > T_{\parallel}$, то $\partial \Delta f / \partial L > 0$ – термодинамически выгодно уменьшение продольного размера кристалла. При $T=T_{\parallel}$ $\partial \Delta f / \partial L=0$ – кристалл в продольном направлении находится в равновесии с расплавом. Изменение продольных размеров кристаллов меняет как T_{\perp} , так и T_{\parallel} . В качестве примеров на рис. 2 представлены зависимости T_{\perp} и T_{\parallel} от толщины кристаллов L для нескольких различных случаев. Эти зависимости построены для ПЭ при $T_0=415$ К, $a=19 \cdot 10^{-20}$ м², $\sigma_r=7,0 \cdot 10^{-2}$ Дж/м², $\Delta H=-2,8 \cdot 10^8$ Дж/м³ [6], $l=2,0 \cdot 10^{-9}$ м [7], $A=2,0 \cdot 10^{-7}$ м, что соответствует 100 статистическим сегментам между соседними по цепи узлами. Были рассмотрены кристаллы без складок ($t=1$) при $\alpha=4$ и кристаллы со складками ($t=5$) при $\alpha=2$. Для кристаллов со складками учитывали, что для них T_{\perp} и T_{\parallel} зависят от L_0 – продольного размера исходного кристалла. Продольный же размер кристалла в исходных образцах, приготовленных в разных условиях, может быть различен.

Согласно кинетической теории кристаллизации полимеров [2] продольный размер кристаллов определяется аналогичным размером критического двумерного зародыша. При температуре кристаллизации, равной, например, 110°, величина L_0 для кристаллов ПЭ при $t=5$, $\alpha=2$, $A=2 \cdot 10^{-7}$ м, рассчитанная по этой теории, составляет ~6 нм. Если закристалзованный полимер затем отжечь, то толщина кристаллов существенно возрастает, причем тем больше, чем выше температура отжига. При расчетах

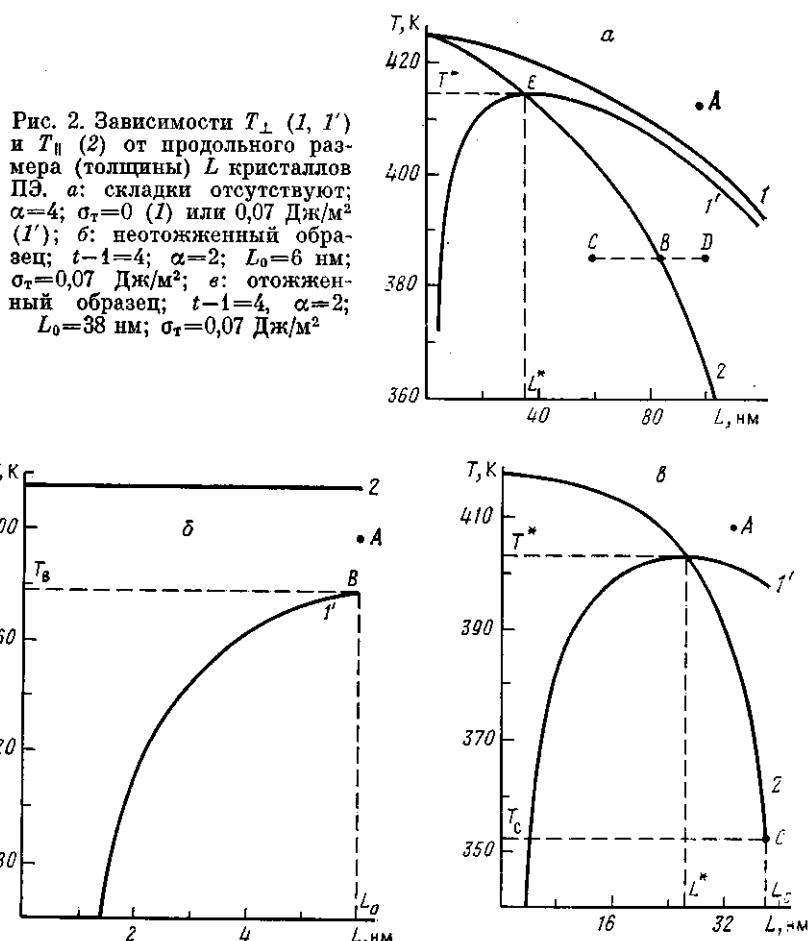


Рис. 2. Зависимости T_{\perp} (1, 1') и T_{\parallel} (2) от продольного размера (толщины) L кристаллов ПЭ. а: складки отсутствуют; $\alpha=4$; $\sigma_r=0$ (1) или $0,07 \text{ Дж}/\text{м}^2$ (1'); б: неотожженный образец; $t-1=4$; $\alpha=2$; $L_0=6 \text{ нм}$; $\sigma_r=0,07 \text{ Дж}/\text{м}^2$; в: отожженный образец; $t-1=4$, $\alpha=2$; $L_0=38 \text{ нм}$; $\sigma_r=0,07 \text{ Дж}/\text{м}^2$

принимали $L_0=6 \text{ нм}$ для неотожженных образцов и $L_0=38 \text{ нм}$ для отожженных.

В теории Флори поверхностная энергия принималась равной нулю. Поэтому на рис. 2, а построены зависимости T_{\perp} и T_{\parallel} для кристаллов без складок от толщины кристаллов L при $\sigma_r=0$. Поскольку T_{\parallel} от поверхностной энергии не зависит, она совпала с T_{\parallel} , построенной для $\sigma_r=7,0 \cdot 10^{-2} \text{ Дж}/\text{м}^2$.

Из рис. 2 можно видеть, что как для кристаллов без складок, так и для кристаллов со складками величина T_{\parallel} непрерывно растет с уменьшением толщины кристаллов L , имея максимальную величину при $L=0$. Величина же T_{\perp} при $\sigma_r \neq 0$ как для кристаллов без складок, так и для отожженных кристаллов со складками сначала возрастает с уменьшением L , достигает максимума, а затем уменьшается. Кривые T_{\perp} и T_{\parallel} пересекаются вблизи максимума кривой T_{\perp} . Координаты точки пересечения обозначим L^* , T^* .

При $\sigma_r=0$ величина T_{\perp} непрерывно растет с уменьшением толщины кристаллов, оставаясь всегда больше T_{\parallel} . Они сравниваются лишь при толщине кристаллов $L=0$. Для неотожженных образцов кривые T_{\perp} и T_{\parallel} не пересекаются и T_{\parallel} всегда больше T_{\perp} . Аналогично приведенным зависимостям выглядят также зависимости T_{\perp} , T_{\parallel} от L и при других α , A и t для отожженных и неотожженных образцов.

Если образец поместить при температуре $T > T_{\perp}$, соответствующей данной толщине кристаллов L (например, в состояния, характеризуемые точкой А на рис. 2, а), то образец расплавится за счет уменьшения поперечных размеров кристаллов. Если же $T < T_{\perp}$, то плавления образцов за счет уменьшения поперечных размеров кристаллов произойдет не будет. Однако при этом возможно изменение продольных размеров кристаллов.

Пусть $\sigma_r \neq 0$, кристаллы в образце не имеют складок, и пусть в началь-

ный момент времени температура T равна T_{\parallel} (образец находится, например, в состоянии, характеризуемом точкой B на рис. 2, а). В этом случае, согласно формуле (6), $\partial\Delta f/\partial L=0$ и изменения продольного размера кристаллов в образце со временем происходить не будет — кристаллы в продольном направлении находятся в равновесии с расплавом.

Если по какой-либо причине (например, за счет флуктуаций) произойдет изменение состояния каких-либо кристаллов в образце (они, скажем, перейдут в состояния, характеризуемые точками C или D), то из этих состояний они автоматически возвратятся в точку B . Действительно, в точке C температура $T < T_{\parallel}$, производная $\partial\Delta f/\partial L < 0$ и продольный размер кристаллов со временем будет увеличиваться, а T_{\parallel} , согласно рис. 2, а, уменьшаться. В точке D , наоборот, $T > T_{\parallel}$, производная $\partial\Delta f/\partial L > 0$ и продольный размер кристаллов со временем будет уменьшаться, а T_{\parallel} — увеличиваться. Все это будет происходить до тех пор, пока T_{\parallel} не станет равной T , т. е. пока кристаллы не вернутся в состояние B .

По этим же причинам, если кристаллы в образце в начальный момент времени находятся не в состоянии B , а в состояниях C или D , то продольный размер кристаллов будет меняться, что сопровождается изменением T_{\parallel} . Это будет происходить до тех пор, пока не будет достигнута точка B , т. е. пока кристаллиты в образце не будут находиться в продольном направлении в равновесии с расплавом. Таким образом в образце автоматически устанавливается такой продольный размер кристаллов, при котором $T_{\parallel}=T$.

Начнем теперь увеличивать температуру образца T . В соответствии с вышесказанным продольный размер кристаллов начнет уменьшаться и устанавливаться таким, чтобы при любой температуре T выполнялось равенство $T_{\parallel}=T$. В результате этого изменение состояния кристаллов в образце с изменением температуры T будет происходить по кривой 2. До тех пор пока не будет достигнута точка E , температура T (так как она равна T_{\parallel}) будет меньше T_{\perp} . Поэтому, согласно формуле (5), изменение свободной энергии Δf будет меньше нуля и поперечный размер кристаллов уменьшаться не будет. В точке E $T_{\perp}=T_{\parallel}=T^*=T$, $\partial\Delta f/\partial L=\Delta f=0$, и кристаллы в образце находятся в равновесии с расплавом как в продольном, так и в поперечном направлениях. Стойте температуре T превысить T^* , величина Δf станет положительной и кристаллиты в образце расплывутся за счет уменьшения их поперечных размеров. Следовательно, при $\sigma_t \neq 0$ плавление образцов с кристаллами без складок происходит в две стадии. На первой стадии повышение температуры приводит к уменьшению степени кристалличности за счет уменьшения продольных размеров кристаллов, на второй — за счет уменьшения их поперечных размеров.

Пусть теперь $\sigma_t=0$ и $T < T_{\perp}$. Аналогично предыдущему продольный размер кристаллитов автоматически будет устанавливаться таким, чтобы $T_{\parallel}=T$. Поскольку в данном случае $T_{\perp} > T_{\parallel}$, при любых T будет сохраняться неравенство $T < T_{\perp}$, т. е. поперечный размер кристаллов уменьшаться не будет. Следовательно, отказ от учета поверхностной энергии приводит к потере одной из стадий плавления, обусловленной уменьшением поперечных размеров кристаллов. Дальнейшее рассмотрение поэтому будет вестись для случая $\sigma_t \neq 0$.

Для неотожженных образцов, как уже указывалось выше, $T_{\parallel} > T_{\perp}$. Поэтому при $T < T_{\perp}$ будет иметь место неравенство $T < T_{\parallel}$, вследствие этого $\partial\Delta f/\partial L < 0$, т. е. кристаллы в образце стремятся увеличить свои продольные размеры.

Увеличение продольных размеров сверх L_0 потребует «продергивания» молекул сквозь кристалл, что является очень медленным процессом. Поэтому в неотожженных образцах продольный размер кристаллов установится равным L_0 и при повышении температуры практически не будет меняться. Изменение состояния кристаллов при повышении температуры будет происходить по штриховой кривой L_0B (рис. 2, б). Как только будет достигнута температура T , большая T_B (T_B — температура T_{\parallel} , соответствующая продольному размеру кристаллов L_0), кристаллы в образце расплывутся за счет уменьшения их поперечных размеров. Поскольку в

образцах имеется распределение кристаллов по продольным размерам, плавление будет происходить в некоторой области температур. Таким образом, в неотожженных ориентированных образцах, имеющих кристаллы со складками, плавление должно происходить в одну стадию — за счет уменьшения поперечных размеров кристаллов.

В отожженных образцах по той же причине, что и в неотожженных, продольный размер кристаллов практически не сможет стать больше L_0 . Поэтому при $T < T_c$ (T_c — температура T_{\parallel} , соответствующая продольному размеру кристалла L_0), кристаллы имеют продольный размер L_0 . При повышении температуры T до температуры T_c изменение состояния кристаллов происходит по штриховой кривой L_0C (рис. 2, в) без изменения продольных размеров кристаллов. Когда $T > T_c$, продольный размер кристаллов аналогично кристаллам без складок начинает уменьшаться и автоматически устанавливается таким, чтобы $T_{\parallel} = T$. В результате в кристаллах образуются петли (рис. 1, б), длина которых растет с повышением температуры. Поперечный размер кристаллов не уменьшается.

Так происходит до тех пор, пока температура T не сравняется с T^* . Когда $T > T^*$, кристаллы быстро уменьшают свои поперечные размеры до тех пор, пока полностью не расплавятся. Величина T^* зависит от L_0 . Поэтому уменьшение поперечных размеров кристаллов происходит в некоторой области температур, так как в образце имеется распределение кристаллов по величине L_0 . Таким образом, в отожженных образцах с кристаллами со складками, как и в образцах с кристаллами без складок, имеются две стадии плавления.

На первой стадии уменьшение степени кристалличности происходит за счет уменьшения продольных размеров кристаллов, на второй — в основном за счет уменьшения их поперечных размеров. Если на первой стадии плавления понижать температуру, то продольный размер кристаллов L за счет уменьшения длины петель будет увеличиваться. Увеличение продольных размеров кристаллов прекратится, когда петли будут «выбраны», т. е. когда $L = L_0$ и восстановится исходный размер кристаллов. Поэтому данную стадию плавления можно назвать обратимой. Если же понижать температуру на второй стадии плавления, то исходный продольный размер кристаллов не восстановится. Установится продольный размер кристаллов, соответствующий новой температуре кристаллизации. Поэтому вторая стадия плавления необратимая. Обратимая и необратимая стадии плавления действительно наблюдались в эксперименте [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Flori P. J.* // *J. Chem. Phys.* 1947. V. 15. № 6. P. 397.
2. *Lauritzen J. I., Hoffman J. D.* // *J. Research Nat. Bur. Standards. A.* 1960. V. 64. № 1. P. 73.
3. *Gaylord R. J.* // *Polymer Engng and Sci.* 1976. V. 16. № 3. P. 163.
4. Беляев О. Ф., Кунжев Б. Й., Зеленев Ю. В. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 4. С. 271.
5. *Gaylord R. J.* // *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* 1976. V. 14. № 10. P. 1827.
6. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л., 1968. С. 551.
7. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 719.
8. *Kavesh S., Schultz J. M.* // *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* 1971. V. 9. № 1. P. 85.

Московский текстильный институт им. А. Н. Косягина

Поступила в редакцию 16.VI.1987

ON THE MECHANISM OF MELTING OF ORIENTED POLYMERS

Belyaev O. F.

Summary

Two mechanisms of melting of oriented polymers — accompanied by the decrease of longitudinal (1) and lateral (2) dimensions of crystallites — are theoretically compared. For crystals without folds and annealed crystals having folds the melting proceeds in two stages. On the first stage the melting proceeds as a result of decrease of longitudinal dimensions of crystals, while on the second one — mainly as a result of decrease of lateral dimensions of crystals. The first stage is reversible, while the second one is irreversible. The melting of nonannealed crystals having folds proceeds in one stage — with decrease of their lateral dimensions. This stage is irreversible, the longitudinal dimensions retain constant.