

УДК 541.64:539.2

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ****Ельяшевич Г. К.**

Проведено теоретическое рассмотрение кристаллизации гибкоцепных полимеров в интервале от температуры стеклования до температуры плавления с учетом того, что длина кристаллизующегося участка зависит от температуры. Определены температурные области образования складчатых кристаллов и кристаллов, содержащих развернутые участки цепей. Существуют две области преимущественного образования кристаллов второго типа — вблизи $T_{\text{пп}}$ и вблизи T_c . Рассчитана зависимость размеров кристаллов от температуры и показано, что при больших переохлаждениях формируется мелкокристаллитная структура, состоящая из большого числа кристаллов второго типа, соединенных проходными цепями.

Структура кристаллизующихся гибкоцепных полимеров характеризуется большим многообразием морфологических форм и надмолекулярных образований. В основе процессов формирования структуры во всех случаях лежит образование двух основных типов кристаллов: складчатых кристаллов (кристаллов первого типа) и кристаллов, содержащих развернутые цепи (кристаллов второго типа). Как правило, в блочном полимере имеет место сосуществование кристаллов обоих типов, причем в зависимости от ММ полимера и условий кристаллизации структура образца может в значительной степени различаться как по соотношению количеств кристаллов первого и второго типа, так и по их размерам, степени их связности между собой и т. д.

Наличие кристаллов второго типа, когда цепь не складывается, возвращаясь обратно в кристалл, а переходит из одного кристалла в другой через соединяющие их аморфные области, приводит к образованию структуры, в которой все цепи являются проходными, а именно данное условие должно выполняться для того, чтобы можно было обеспечить достижение высоких прочностных характеристик материала. В связи с этим важно установить, в каких случаях образуются кристаллы того или иного типа и как формируется структура с большим числом проходных цепей.

Одним из основных факторов, влияющих как на термодинамику, так и на кинетику процессов структурообразования, является температура кристаллизации. Ниже проводится теоретическое рассмотрение процесса кристаллизации гибкоцепных полимеров в широком интервале температур — от температуры стеклования T_c до температуры плавления $T_{\text{пп}}$. При этом учитывается изменение динамического поведения цепей, которое оказывает на процесс кристаллизации влияние тем большее, чем больше степень переохлаждения системы, т. е. чем ниже температура кристаллизации. Это влияние заключается в том, что при понижении температуры уменьшается необходимая для осуществления процесса кристаллизации способность цепи как целого или ее частей к перемещению, т. е. изменяется масштаб ее движений — все меньшие участки цепей могут перемещаться и принимать участие в кристаллизации. Тогда зависимость размера таких участков от температуры будет отражать изменение масштаба движений цепи с температурой.

Оценим зависимость размера кристаллизующегося участка от температуры. При температуре, близкой к $T_{\text{пп}}$, этот размер разумно принять рав-

ным N_e^0 — среднему количеству сегментов между зацеплениями. Действительно, согласно принятой в настоящее время в динамике полимерных расплавов концепции [1], участки с размером, меньшим N_e^0 , могут достаточно свободно перемещаться, а вовлечение в кристаллизацию участков большего размера требует вступления в действие медленного «рептационного» механизма движения. При температуре, близкой к T_c , где имеет место замораживание сегментального движения, приняли $N_e=1$. Чтобы описать зависимость N_e от температуры в интервале $T_c < T < T_{пл}$, воспользуемся зависимостью времени релаксации, определяющего скорость перемещения участка макромолекулы длиной N сегментов, от T и N

$$\tau_p = \tau(T)F(N), \quad (1)$$

где зависимость $\tau(T)$ описывается формулой Френкеля — Эйринга — Арениуса [2]

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(\Delta U / RT) \quad (2)$$

(τ_0 — константа, ΔU — потенциальный барьер перехода сегмента из одного равновесного положения в другое; хорошей оценкой этой величины может служить энергия активации вязкого течения, R — газовая постоянная).

Для $F(N)$ можно принять скейлинговое соотношение [1]

$$F(N) = N^\kappa \quad (3)$$

Чтобы получить с помощью выражений (1)–(3) зависимость $N_e(T)$, будем считать, что при всех температурах размер кристаллизующегося участка равен тому значению $N=N_e$, при котором $\tau_p(T, N)$ становится равным некоторому значению τ_k , которое можно трактовать как время, требующееся для укладывания в кристалл участка, уже готового к кристаллизации. Разрешив относительно N_e уравнение

$$\tau_k = \tau_p(T, N_e), \quad (4)$$

получим

$$N_e(T) = (\tau_k / \tau_0)^{1/\kappa} \exp(-\Delta U / RT \kappa) \quad (5)$$

Эта зависимость, описывающая уменьшение длины способных перемещаться участков цепи N_e при понижении температуры, отражает тот факт, что при увеличении степени переохлаждения системы характер движения становится все более мелкомасштабным, а N_e , таким образом, можно считать эффективным параметром, характеризующим степень заторможенности движения цепи.

Поскольку значение величины τ_k / τ_0 вряд ли в настоящее время поддается обоснованной теоретической или экспериментальной оценке, приняли следующие условия. Положив $N_e=100$ при $T=T_{пл}$ (согласно оценкам де Жена [1] величины расстояния между зацеплениями в расплаве), при $T=T_c$ $N_e=1$ (в соответствии со сказанным выше) и $\kappa=3,3$, можем определить значения ΔU и τ_k / τ_0 в выражении (5). Проведя такие вычисления, получили величины ΔU , которые оказались равными ~ 30 кДж/моль для ПЭ и ~ 70 кДж/моль для ПП, что хорошо согласуется с известными для этих полимеров величинами энергии активации вязкого течения [2].

Относительно значений τ_k / τ_0 можно сказать, что они оказались для ПП на три порядка больше, чем для ПЭ. Этот результат согласуется с данными о наблюдаемых экспериментально значительно более высоких скоростях кристаллизации ПЭ по сравнению с ПП. Рассчитанные при полученных таким образом значениях параметров зависимости $N_e(T)$ для ПЭ и ПП представлены на рис. 1.

Рассмотрим процесс кристаллизации гибкоцепного полимера в зависимости от температуры, принимая во внимание изменение размера кристаллизующегося участка с температурой согласно формуле (5) и рис. 1. Для описания этого процесса воспользуемся предложенным в работах [3, 4] подходом к анализу процесса кристаллизации на основе одномолекулярной модели. Однако в данном случае рассматривается кристаллизация не изолированной молекулы как целого, а участков, способных перемещаться и принимать участие в кристаллизации независимо от того,

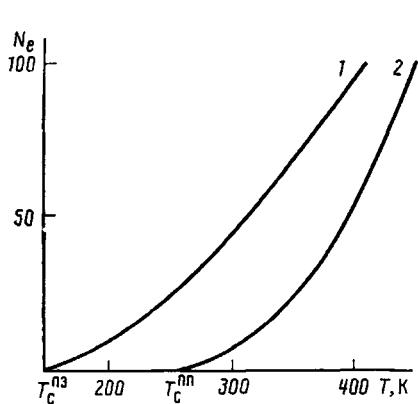


Рис. 1. Зависимость количества сегментов между зацеплениями N_e от температуры для ПЭ (1) и ПП (2)

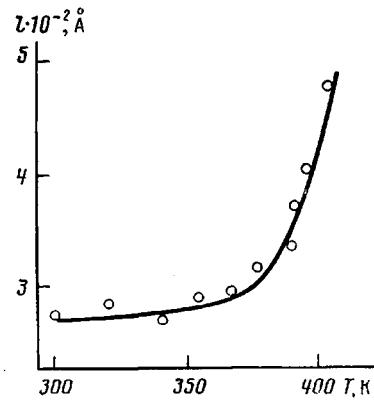


Рис. 2. Зависимость размера складки при образовании складчатых кристаллов от температуры кристаллизации для ПЭ [5]

принадлежат они одной молекуле или разным. Концы этих участков будем считать зафиксированными в процессе кристаллизации из-за наличия кинетических затруднений. Таким образом, предполагаем возможность для одной и той же молекулы включаться в два и более кристаллов в зависимости от количества кристаллизующихся участков, приходящихся на одну молекулу, т. е. от N_e и, следовательно, от температуры.

Такой подход, являясь обобщением одномолекулярной модели, одновременно дает физически ясное ее обоснование, учитывающее ограничения, накладываемые на перемещения цепей, вступающих в кристаллизацию.

Приняв во внимание эти дополнения одномолекулярной модели, рассчитаем изменение свободной энергии ΔG при кристаллизации в зависимости от степени развернутости макромолекул в расплаве, предполагая, что кристаллизующиеся участки цепей могут вступить в кристаллизацию с образованием одного из двух возможных указанных выше типов кристаллов. Для складчатой кристаллизации учтем также уменьшение размера складки l с понижением температуры кристаллизации, воспользовавшись экспериментально полученными зависимостями [5] (рис. 2).

Используем принятное в работе [4] выражение для свободной энергии, но в данном случае учтем зависимости $N_e(T)$ согласно формуле (5) и $l(T)$ (рис. 2), а степень развернутости макромолекул в расплаве будем характеризовать параметром K , представляющим собой отношение расстояния между концами цепи h к его среднеквадратичному значению: $K=h/\sqrt{h_0^2}$. Интервал значений K определяется обычной гауссовой функцией распределения по расстояниям между концами h (рис. 3, a). Тогда для ΔG запишем следующее выражение:

$$\Delta G = \left\{ -\alpha p N_e \delta + \ln(1-\alpha) + \alpha N_e \left[\frac{(K/\sqrt{N_e} - \gamma)^2}{1-\alpha} - \gamma^2 \right] \right\} RT, \quad (6)$$

где α — равновесное значение степени кристалличности, определяемое из условия $\partial \Delta G / \partial \alpha = 0$; δ — степень переохлаждения системы, равная $(T_{пл}^0 - T)/T$ ($T_{пл}^0$ — равновесная температура плавления недеформированного полимера); для складчатого кристалла $\gamma = b/l$ (l — длина складки, b — расстояние между цепями в кристалле); p — величина, постоянная для данного полимера. Выражение для кристалла второго типа получаем из формулы (6) при $\gamma = 1$.

Сравнивая значения ΔG для кристаллов двух типов в заданном интервале значений K при каждой данной температуре, определим области T и K , в которых термодинамически предпочтительно образование кристаллов первого или второго типа. Результаты расчетов позволили постро-

ить фазовую диаграмму гибкоцепного кристаллизующегося полимера в координатах $T-K$ (рис. 3).

Наиболее важной особенностью этой диаграммы является существование двух областей предпочтительного образования кристаллов второго типа — узкой области вблизи $T_{\text{пп}}$ [6] и более широкой — вблизи T_c . Таким образом, в обеих областях кристаллизация приводит к формированию структуры материала, характеризуемой большим числом проходных цепей. Эти области фазовой диаграммы разделены интервалом температур, при которых в изотропной системе (а рассматриваемый интервал K соответствует недеформированному полимеру) образуются только складчатые кристаллы — область, где обычно и происходит кристаллизация, так как она примерно совпадает с температурным интервалом максимальных значений скорости кристаллизации.

Ниже температуры, соответствующей максимальной ширине фазовой диаграммы, часть цепей кристаллизуется с образованием кристаллов второго типа, не содержащих складок. В этой области кристаллы обоих типов сосуществуют в соотношениях, зависящих от температуры: чем ниже температура кристаллизации, тем большая часть цепей входит в такие кристаллы, и наконец, при температурах, близких к T_c , складки исчезают полностью. На рис. 4 представлена рассчитанная зависимость доли кри-

$$\text{сталь} = \frac{K_T}{1 - \int_0^{K_T} W(K) dK} \quad (\text{где } K_T \text{ — точка}$$

на фазовой диаграмме, соответствующая данной температуре) от температуры кристаллизации.

Этот результат — переход от кристаллизации со складыванием к кристаллизации с образованием кристаллов второго типа при больших переохлаждениях — есть следствие уменьшения длины участка N_e , который может принимать участие в кристаллизации, с понижением температуры (рис. 1). Когда N_e становится достаточно малым, этот участок цепи уже не может образовать складку, а может только войти в линейный кристалл второго типа.

Рассчитаем зависимость размеров кристаллов второго типа $d_{\text{пп}}$ от температуры кристаллизации (рис. 5, кривая 2) по соотношению $d_{\text{пп}} = \alpha_{\text{пп}} N_e A$ (где A — длина статистического сегмента). Эта зависимость имеет максимум, так как с понижением температуры $\alpha_{\text{пп}}$ возрастает (как следует из расчета и эксперимента), а N_e падает. Малые размеры кристаллов $d_{\text{пп}}$ при высоких температурах, близких к $T_{\text{пп}}$, обусловлены небольшими значениями $\alpha_{\text{пп}}$ в этой области температур, а уменьшение значений $d_{\text{пп}}$ с понижением температуры при больших переохлаждениях объясняется уменьшением длины самого кристаллизующегося участка N_e (рис. 1), которая падает быстрее, чем растет $\alpha_{\text{пп}}$.

Интересно сравнить рассчитанные значения длины кристаллизующегося участка $L_e = N_e A$ с размерами $d_{\text{пп}}$ и длинами складок, взятыми из экспериментальных данных работы [5], при разных температурах. Как видно на рис. 5, размеры складок l при всех температурах, кроме самых глубоких переохлаждений, меньше, чем L_e , а величины $d_{\text{пп}}$ везде меньше L_e , т. е. как экспериментальные данные, так и результаты расчетов, не противоречат выдвинутой нами концепции зависимости N_e от температуры.

Итак, при больших переохлаждениях, где образование складок становится уже невозможным, а размер кристаллов второго типа уменьшается до значений порядка нескольких десятков ангстремов, формируется мелкокристаллитная структура на основе кристаллов второго типа. Существенно, что размеры кристаллов уменьшаются, но число их возрастает (число кристаллитов определяется количеством кристаллизующихся участков, приходящихся на одну молекулу, равным N/N_e , где N — количество сегментов в молекуле). Степень кристалличности в образце поэтому, несмотря на уменьшение размеров кристаллов с понижением температуры, не только не падает, но даже возрастает, что и наблюдается

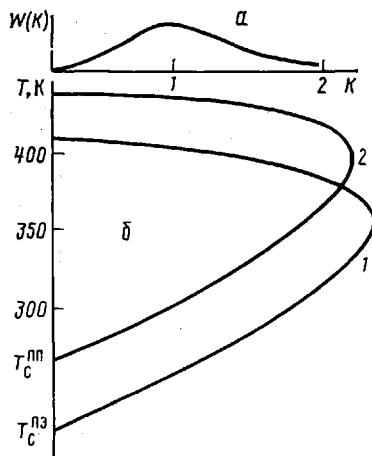


Рис. 3

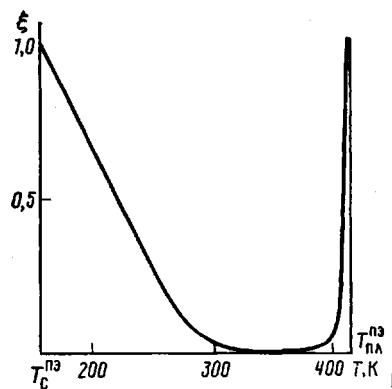


Рис. 4

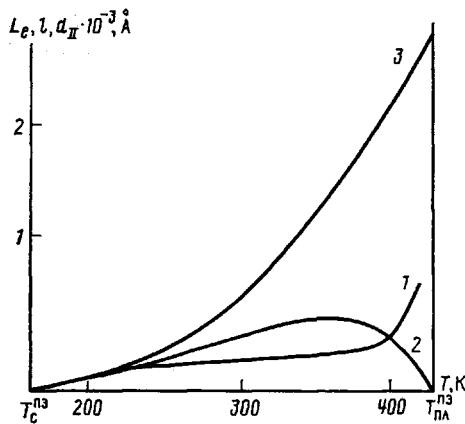


Рис. 5

экспериментально. Так как одна молекула содержит N/N_e кристаллизующихся участков, входящих в разные кристаллиты, эти кристаллиты, оказываются связанными между собой, причем с понижением температуры N/N_e растет, следовательно, увеличивается и степень связности кристаллитов в системе.

Согласно выполненным расчетам (рис. 3), мелкокристаллитная структура в ПП должна образовываться при температурах ниже 320–340 К, т. е. ее появления следует ожидать при закалке системы до комнатной температуры, в то же время для ПЭ при комнатной температуре образуются только складчатые кристаллы. Чтобы «уйти» от складок, необходимы переохлаждения до температур ~ 240 – 250 К.

Проведенное рассмотрение показало, что имеется две области преимущественного образования кристаллов, содержащих развернутые участки цепей. Существование таких кристаллов при малых переохлаждениях было показано ранее [4] и получено экспериментально в работе [7], а соображения о появлении мелкокристаллитной структуры с большим числом проходных цепей и высокой степенью кристалличности в области больших переохлаждений было высказано в работе [8] и показано в настоящей работе с позиций изложенных выше теоретических предпосылок.

Процесс кристаллизации при больших переохлаждениях был исследован экспериментально в ряде исследований, результаты которых проанализированы в работе [9]. При этом анализе отмечается ряд особенностей, характерных для кристаллических структур, образующихся при этих условиях, а именно, образование многочисленных очень мелких кристаллов и наличие между этими кристаллами связей, число которых возраста-

Рис. 3. Функция распределения $W(K)$ (а), а также фазовая диаграмма для ПЭ (1) и ПП (2) (б)

Рис. 4. Зависимость доли кристаллов второго типа от температуры кристаллизации для ПЭ

Рис. 5. Зависимости размеров складок l для кристаллов первого типа (1), размеров кристаллов второго типа d_{II} (2) и длины кристаллизующегося участка L_e (3) от температуры кристаллизации для ПЭ

ет со степенью переохлаждения при кристаллизации. Образование таких связей есть следствие актов множественного зародышеобразования, когда одна и та же макромолекула включается при кристаллизации в два или более кристаллов. Эти экспериментальные результаты согласуются с выводами нашего рассмотрения: уменьшением размеров кристаллов с понижением температуры и увеличением числа кристаллитов, в которые включается одна молекула (величины N/N_e), что и является фактом множественного зародышеобразования. Поскольку рассматриваемые нами кристаллизующиеся участки есть части одной молекулы, кристаллиты будут соединены между собой незакристаллизованными частями цепей, которые и являются межкристаллитными связями.

Анализ увеличения размера кристаллита при отжиге приводит авторов работы [9] к выводу о том, что ограничения, обусловленные перепутанностями цепей межкристаллитных связей, препятствуют кристаллизации и что при отжиге происходит распутывание этих связей. Указанные выводы также согласуются с положенным в основу рассмотрения фактом увеличения длины кристаллизующихся участков с повышением температуры.

В обсуждаемых в работе [9] экспериментальных данных показано также, что при больших переохлаждениях вообще не образуется регулярных складок, а рассматриваемая картина (отсутствие регулярных складок и большое число межкристаллитных связей) имеет сходство с классической моделью баумротской мицеллы, которая представляет собой вариант кристаллизации с образованием кристаллов линейного, а не складчатого типа, что вполне согласуется с изложенными выше результатами.

Таким образом, полученные на основе предположения об уменьшении масштаба движений цепи при понижении температуры результаты показали, что при больших переохлаждениях образование складчатых кристаллов становится невыгодным (или даже невозможным) и имеет место формирование мелкокристаллитной структуры на основе кристаллов линейного типа. Эти результаты позволили также интерпретировать ряд экспериментальных фактов, не имевших ранее объяснения: уменьшение размеров кристаллитов при больших переохлаждениях одновременно с увеличением их числа, а также факт множественного гомогенного зародышеобразования и вследствие этого образование в закаленных системах большого числа проходных цепей — межкристаллитных связей.

В заключение выражаю глубокую благодарность за обсуждение полученных результатов и ценные замечания В. А. Кабанову, идея которого о формировании мелкокристаллитной структуры с большим числом проходных цепей при больших переохлаждениях стимулировала постановку данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. С. 247.
2. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. // Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 582.
3. Баранов В. Г., Ельяшевич Г. К. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 8. С. 611.
4. Ельяшевич Г. К., Френкель С. Я. // Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М., 1980. С. 9.
5. Джейл Ф. Полимерные моноокристаллы. Л., 1968. 552 с.
6. Poddubny V. I., Elyashевич G. K., Baranov V. G., Frenkel S. Ya. // Polymer Engng Sci. 1980. V. 20. № 3. P. 205.
7. Ungar G., Keller A. // Polymer. 1986. V. 19. № 12. P. 1835.
8. Бакеев Н. Ф., Зубов Ю. А., Кабанов В. А., Чеголля А. С. // IV Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Т. 7. Калинин, 1986. С. 79.
9. Гофман Дж., Вильямс Г., Пассаглиа Е. // Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Малкина А. Я. М., 1968. С. 193.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23.III.1987

**CRYSTALLIZATION TEMPERATURE EFFECT ON STRUCTURE FORMATION
IN FLEXIBLE POLYMERS**

Yel'yashevich G. K.

S u m m a r y

Crystallization of flexible polymers has been theoretically described in the wide temperature range — from T_g up to T_m . The dependence of dynamic behaviour of chains on temperature being manifested under depressing of temperature in a decrease of the effective length of the chain between entanglements and resulting in a decrease of the size of the crystallizing fragment was taken into account. Temperature regions of formation of folded crystals and crystals containing unfolded chain fragments were determined. The existence of two regions of the predominant formation of crystals of the second type (near T_g and near T_m) devided by the temperature region of crystallization with chains folding was shown. The dependence of crystals dimensions on temperature was calculated and for high supercoolings the formation of the small-crystallite structure consisting of large number of second-type crystals connected with tie chains was shown.