

ЛИТЕРАТУРА

1. Wegner G. // Naturforsch. 1969. B. 24. S. 824.
2. Lochner K., Reimer B., Bassler H. // Phys. Stat. Solids. 1976. V. 76. № 2. P. 533.
3. Lochner K., Bassler H., Sebastian L., Weiser G., Wegner G., Enkelman V. // Chem. Phys. Letters. 1981. V. 78. № 2. P. 336.
4. Penwell R., Ganguly B., Smith T. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1978. V. 13. P. 63.
5. Фомин С. М. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. молодых ученых по физ. химии. М., 1986. С. 31.
6. Hermann A., Rembaum A. // J. Polymer Sci. C. 1967. № 17. P. 107.
7. Muller H., Eckhardt C., Chance R., Bayghman R. // Chem. Phys. Letters. 1977. V. 50. № 1. P. 22.
8. Южакова О. А., Булгаровская И. В., Возженников В. М., Козлова Н. В., Герасимов Г. Н., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1966.
9. Lochner K., Bassler H., Tieke B., Wegner G. // Phys. Stat. Solidis. 1978. № 2. P. 653.
10. Enkelman V., Schleier G., Wegner G., Eichele H., Schwoerer M. // Chem. Phys. Letters. 1977. V. 52. № 2. P. 314.
11. Meier H., Albrecht W., Zimmerhackl E., Geheeb N., Tsibirwitz V. // Polymer Bull. 1982. V. 7. № 9/10. P. 505.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
12.III 1987

УДК 541.64:532.72

УСКОРЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СМЕСЯХ

Шибанов Ю. Д., Комаричева Л. И.

Кинетика уединенных фазовых переходов, в частности кинетика расслаивания различных смесей жидкостей, полимеров, металлов, а также кинетика кристаллизации чистых веществ и нерасслаивающихся растворов в настоящее время широко изучается. Однако с теоретической и практической точек зрения чрезвычайно интересно исследование кинетики двух накладывающихся фазовых переходов, таких, например, как расслаивание и кристаллизация. Взаимодействие двух фазовых превращений в условиях, далеких от равновесия, может приводить к образованию новых типов дисипативных структур. Наложение расслаивания и кристаллизации довольно часто встречается в природе и может служить моделью конкуренции и взаимодействия двух фазовых переходов первого рода.

Теоретическое исследование кристаллизации в смесях, расслаивающихся в твердой фазе, проводили в работах [1–3]. Недавно были начаты экспериментальные исследования кристаллизации полимерных смесей, расслаивающихся в жидкой фазе [4–8]. Смеси полимеров являются удобными объектами таких исследований из-за относительно медленной диффузии.

В данной работе исследовали кинетику изотермического кристаллического роста в смесях полимеров с одним кристаллизующимся и другим аморфным компонентом в области концентраций, включающей тройную точку фазовой диаграммы. Исследовали обезвоженную смесь кристаллизующегося ПЭГ с $M_n=1240$, $M_w/M_n=1,11$ и аморфного полипропиленгликоля (ППГ) с $M_n=930$, $M_w/M_n=1,12$, обладающую кривой расслаивания в расплаве. Для сравнения изучали смесь того же ПЭГ с ППГ ($M_n=330$, $M_w/M_n=1,13$), нерасслаивающуюся выше температуры плавления $T_{\text{пп}}$. Подчеркнем, что выбраны компоненты с достаточно узким ММР, так как

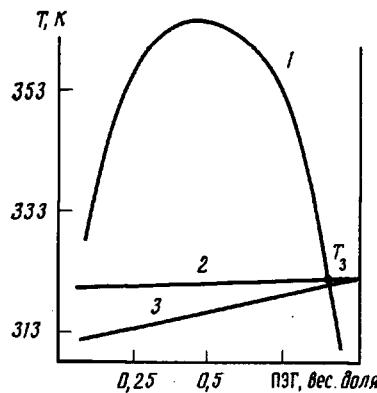


Рис. 1

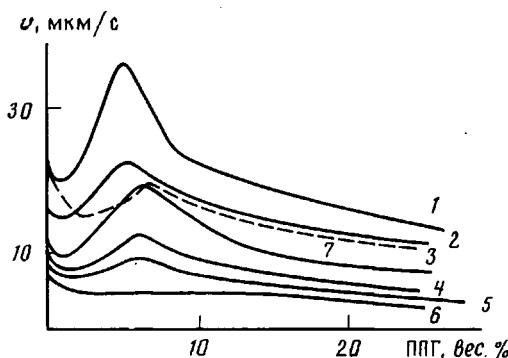


Рис. 2

Рис. 1. Фазовые диаграммы расслаивающейся (1, 2) и нерасслаивающейся смесей (3):
1 – кривая точек помутнения, 2 и 3 – $T_{\text{пл}}$

Рис. 2. Концентрационные зависимости скорости кристаллизации расслаивающейся смеси при температурах кристаллизации 298 (1), 299 (2), 300 (3), 302 (4), 303 (5), 306 К (6) и нерасслаивающейся смеси при одинаковом с кривой 1 переохлаждении $\Delta T = 23$ К (7)

в противном случае фракционирование может маскировать эффекты взаимодействия фазовых превращений.

Характерными точками фазовой диаграммы являются верхняя критическая точка расслаивания ($T_{\text{кр}}=365$ К, $x_{\text{кр}}=0,494$ вес. доли ПЭГ) и тройная точка ($T_{\text{тр}}=323$ К, $x_{\text{тр}}=0,915$ вес. доли ПЭГ) (рис. 1). Температурные и концентрационные зависимости скорости роста сферолитов ПЭГ изучали на нагревательном столике поляризационного микроскопа в области концентраций от чистого ПЭГ до содержания 0,25 вес. доли ППГ в смеси. Эта область концентраций лежит в однофазной и метастабильной по отношению к расслаиванию области, в которой жидкостное разделение без взаимодействия с кристаллизацией должно происходить по механизму зародышебразования.

Смесь определенного состава отжигали выше температуры плавления в однофазной области и выше на 10–20 К бинодали в двухфазной области и затем быстро переносили на нагревательный столик, который термостатировали при температуре кристаллизации $T_{\text{кр}}$. Температуры кристаллизации соответствовали глубоким переохлаждениям (до 23 К). Зависимости линейной во времени скорости роста сферолитов от концентрации при различных температурах приведены на рис. 2. В расслаивающейся смеси на этих зависимостях наблюдается максимум, положение которого при повышении температуры смещается в сторону больших концентраций ППГ. Положение максимума при каждой температуре совпадает с границей расслаивания, которая при этих температурах определена экстраполяцией кривой, полученной выше 315 К. Относительная высота максимума уменьшается с ростом $T_{\text{кр}}$, выше 304 К высота максимума не превышает ошибки опыта.

В нерасслаивающейся смеси скорость кристаллизации также обладает максимумом (рис. 2). Однако при одинаковом переохлаждении ΔT высота максимума намного меньше, а его положение слегка сдвинуто в сторону больших концентраций аморфного компонента ППГ. Наличие этого максимума может быть связано с конкуренцией теплового и диффузионного потоков [9, 10]. Это позволяет заключить, что в расслаивающейся смеси ускорение кристаллизации происходит за счет взаимодействия кристаллов с флуктуациями концентрации в приповерхностном жидким диффузионном слое. Таким образом, механизм ускорения отличен от того, который изучали в нерасслаивающихся слабых растворах при росте дендритов [9, 10].

В области фазовой диаграммы с начальным составом вне бинодали кристалл образуется и растет из однофазного расплава. При этом вблизи его поверхности создается градиент концентрации и температуры. Градиент температуры действует аналогично градиенту диффузии, но поскольку повышение температуры на границе кристалла стабилизирует однофазное состояние расплава смеси, то при качественном рассмотрении градиент температуры можно не учитывать. Часть диффузионного слоя толщиной $\delta_m \approx \frac{c'' - c_s}{c_0 - c_s} \delta$ ($\delta = D/v$; c'' — концентрация на правой ветви бинодали; c_s — концентрация на границе кристалл — расплав; c_0 — начальная концентрация; D — коэффициент взаимодиффузии; v — скорость движения фронта кристаллизации) находится в метастабильном по отношению к расслаиванию состоянии. В этой метастабильной области должны происходить гетерофазные флуктуации концентрации, которые через некоторое время должны приводить к образованию и росту капель (зародышей) с концентрацией c' (c' — концентрация на левой ветви бинодали). Заметим, что концентрация c_s предполагается близкой к c'' , но далекой от спинодальной концентрации. Для образования капли ее критический диаметр должен быть меньше δ_m . Капли являются стоками некристаллизующегося компонента.

Капли по мере роста должны принять форму эллипсоида вращения с малой осью, нормальной к кристаллическому фронту, и большими осями, параллельными ему. Это связано с тем, что рост зародыша по нормали ограничен толщиной метастабильной области δ_m . По завершении роста капель по нормали и их слияния в тангенциальном направлении вблизи кристаллического фронта образуется тонкий слой концентрации c' , состоящий в основном из аморфного компонента. Толщина этого слоя $\delta' \approx \delta_m(c'' - c_s)/(c'' - c')$ тоньше δ_m . Вне этого слоя концентрация близка к c'' . В таких условиях флуктуации скорости кристаллического роста и кривизны кристаллического фронта должны стать неустойчивыми и привести к прорастанию лучей через П-образный обедненный кристаллизующимся компонентом слой и к ускорению кристаллизации.

Если начальный состав соответствует кристаллизации под бинодалью, то в исследованной области температур кристаллизации смесь успевает расслоиться на капли по всему объему до появления сферолита. Генерация капель в приповерхностном слое по-прежнему должна происходить, но она сопровождается их слиянием с каплями, расположенными в объеме, и тормозит кристаллизацию. В этом случае капли действуют как посторонние включения. Об этом свидетельствует тот факт, что существует критическая скорость роста, выше которой капли захватываются, а ниже толкаются перед фронтом. При скорости меньше критической, за каплей образуется выступ, который в конце концов настигает каплю, протыкает ее и она прилипает к фронту.

Авторы благодарят Ю. К. Годовского за внимание и участие в работе.

ЛИТЕРАТУРА

- Чернов А. А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1967. Т. 53. С. 2090.
- Гейликман М. Б., Темкин Д. Е. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. № 7. С. 238.
- Geilikman M. B., Temkin D. E. // J. Cryst. Growth. 1984. V. 67. № 7. P. 607.
- Шибанов Ю. Д. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1982.
- Шибанов Ю. Д., Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 339.
- Tanaka H., Nishi T. // Phys. Rev. Letters. 1985. V. 55. № 10. P. 1102.
- Inaba N., Sato K., Suzuki S., Hashimoto T. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 6. P. 1690.
- Шибанов Ю. Д., Комаричева Л. И. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Смеси полимеров». Иваново, 1986. С. 64.
- Karma A., Kotliar B. G. // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. P. 3266.
- Lipton J., Glicksman M. E., Kurs W. // Mater. Sci. Engng 1984. V. 65. № 1. P. 37.