

перехода $\mu=\mu(T)$ параметр $B \approx 1$, $\mu=n_a/N$, получим

$$\frac{\Delta\mu}{\Delta T} \approx -\frac{\Delta H}{4\sqrt{D}RT^2} \quad (6)$$

Для линейного ПЭ ($\varepsilon_0=0,9$) $\Delta\mu=-1$ в интервале $\Delta T=40$ К, температура центра перехода соответствует $T=233$ К [1]. Из соотношения (6) следует, что $D=7,8 \times 10^{-3}$.

Удобно вычислить средние размеры подвижных и связанных последовательностей звеньев в центре перехода, так как при этой температуре, согласно выражениям (4)

$$\langle n_a \rangle = \langle n_b \rangle = 1 + \frac{1}{\sqrt{D}}$$

Таким образом, при $T=233$ К последовательность $\langle n_a \rangle$ содержит в среднем ~ 12 звеньев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Слоним И. Я., Любимов А. Н. ЯМР в полимерах. М., 1966. С. 162.
2. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Т. 1. М., 1983. С. 339.
3. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М., 1981. С. 438.
4. Мандельберг Л. Кристаллизация полимеров. М., 1966. С. 59, 125, 291.
5. Волькенштейн М. В. Молекулярная биофизика. М., 1975. С. 209.
6. Тюдзе Р., Каваи Т. Физическая химия полимеров. М., 1977, С. 99, 177.

Чувашский государственный
университет им. И. Н. Ульянова

Поступила в редакцию
13.VIII.1987

УДК 541.64 : 536.7

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ЛАМЕЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Гаспарян К. А., Гаспарян Р. А., Мартынов М. А.,
Френкель С. Я.

При термодинамическом описании частично кристаллического состояния полимера обычно используют [1] термодинамический потенциал образования кристаллита толщиной l и поперечного сечения S

$$\Delta g_0 = 2\sigma_t S + c\sigma_b \sqrt{S} l - \Delta h(1 - T/T_{пл})Sl, \quad (1)$$

где σ_t и σ_b — удельные торцевая и боковая поверхностные энергии; Δh и $T_{пл}$ — удельная энталпия и температура плавления идеального макроскопического кристалла; c — константа, определяемая формой кристалла. Легко видеть, что выражение (1) не учитывает макромолекулярную природу полимерной системы.

Известно [2, 3], что образование кристаллического состояния в полимере сопровождается конформационными изменениями аморфных областей, валентно-связанных с кристаллитом. В связи с этим удобно представить полимерную систему состоящей из большого числа микрообластей, включающих в себя кристаллит и валентно-связанную с ним аморфную фазу. Эти микрообласти в термодинамическом отношении можно рассматривать как замкнутые системы, в то время как кристаллическая и аморфная фазы в отдельности не могут быть рассмотрены как термодинамиче-

ские замкнутые системы, так как конформационные изменения, возни-кающие в аморфной фазе микрообласти, будут влиять на термодинами-ческие свойства кристаллической фазы.

Выражение для термодинамического потенциала образования кри-сталлита в микрообласти в связи с этим можно представить в виде [3]

$$\Delta g = \Delta g_0 + T \sum_i \Delta S_i \quad (2)$$

При получении выражения для изменения конформационной энтро-пии $\left(\sum_i \Delta S_i \right)$ аморфной фазы, граничащей с кристаллитом будем исхо-

дить из концепции фазового дуализма [4], согласно которому каждый сегмент макромолекулы полимерного расплава рассматривается как тер-модинамически двойственная частица, проявляющая одновременно свойст-ва газа (конформационная энтропия) и жидкости (средняя плотность сегментов). Если n из N_{ei} сегментов i -го участка макромолекулы перей-дут в кристаллическую фазу, то возникшее при этом изменение конфор-мационной энтропии в расчете на один аморфный сегмент, граничащий с кристаллитом, равен

$$\Delta S_i = \frac{3}{2} k \frac{n}{N_{ei} - n}, \quad (3)$$

где k — постоянная Больцмана.

Образование узлов (т. е. физических сшивок) цепей макромолекул в расплаве полимера также приведет к изменению $\sum_i \Delta S_i$. В процессе

криSTALLизации каждый участок цепи макромолекулы «выбросит» в гра-ничашую с кристаллитом аморфную прослойку $l^*(T)/l_e$ физических сши-вок. Здесь $l^*(T)$ — критический размер кристаллического зародыша; l_e — среднее расстояние между ближайшими физическими сшивками вдоль цепи. Скопление физических сшивок в аморфных прослойках час-тично кристаллического полимера приведет к росту $\sum_i \Delta S_i$ вследствие конформационного «обединения» аморфной области, прилегающей к кри-сталлиту. При этом, когда ΔT очень мало, существует вероятность исчез-новения физических сшивок, пропорциональная $l^*(T)/\mathcal{L}$ (\mathcal{L} — контур-ная длина макромолекулы) и приводящая к образованию кристаллитов с полностью выпрямленными молекулярными цепями.

Подставим выражение (3) в формулу (2) и усредним по граничному с торцевой поверхностью кристаллита сегментальному слою аморфной фазы. Заметим, что изменения $\sum_i \Delta S_i$, связанные с эффектами образо-вания узлов цепочек макромолекул расплава, могут быть учтены умень-шением толщины аморфной прослойки $(L-l)$ (L — размер микрообласти вдоль оси цепи) в $v(T) = [1+l^*(T)/l_e][1-l^*(T)/\mathcal{L}]$ раза. Тогда с учетом формулы (1), получим следующее выражение для Δg

$$\Delta g = 2\sigma_t S + c\sigma_b \sqrt{S} l - \Delta h \left(1 - \frac{T}{T_{\text{пл}}} \right) Sl + \frac{3k\epsilon v}{2a} TS \frac{l}{L-l}, \quad (4)$$

где a — эффективная площадь поперечного сечения сегмента; ϵ — отно-сительное количество аморфных участков цепей, валентно-связанных с кристаллитом и конформационно препятствующих его росту. Нетрудно понять, что для гибкоцепных полимеров при малых переохлаждениях ΔT размер микрообласти L равен большому периоду, определяемому из мало-углового рентгеновского рассеяния.

Обозначив через N концентрацию микрообластей, запишем выражение для термодинамического потенциала ΔG образования частично кристаллического состояния в единице объема полимера

$$\Delta G = N \Delta g \quad (5)$$

Температуру плавления $T_{\text{пл}}$ кристаллического полимера найдем из условия фазового равновесия между частично кристаллическим и полностью аморфным состояниями

$$\partial \Delta G / \partial N = 0 \quad (6)$$

Подставляя выражения (4) и (5) в формулу (6) и полагая, что при малых ΔT для гибкоцепных полимеров выполнимо условие $\sqrt{S} \gg l$, после простых преобразований получим

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}^{\circ} \left[1 - \frac{1}{\Delta h} \left(\frac{2\sigma_t}{l} + \frac{3k\epsilon v}{2a} \frac{T_{\text{пл}}^{\circ}}{L-l} \right) \right] \quad (7)$$

Уравнение (7) принципиально отличается от уравнения Томсона — Гиббса в том же приближении $T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}^{\circ} (1 - 2\sigma_t/l\Delta h)$ [5], согласно которому независимо от предыстории образцы с одинаковой толщиной кристаллитов l должны плавиться при одной и той же температуре. Уравнение (7) показывает, что при равенстве толщин кристаллита образцы в зависимости от термической предыстории (т. е. температуры кристаллизации) будут иметь разные L , ϵ , v и, следовательно, разные температуры плавления.

Далее определим равновесную температуру плавления $T_{\text{пл,р}}$, т. е. ту температуру плавления, при которой фазовое равновесие имеет место также и внутри микрообласти. $T_{\text{пл,р}}$ найдем, подставляя соотношение (4) в условия $\Delta g = 0$ и $\partial \Delta g / \partial l = 0$

$$T_{\text{пл,р}} = T_{\text{пл}}^{\circ} \left[1 - \frac{1}{L\Delta h} \left(\sqrt{2\sigma_t} + \sqrt{\frac{3k\epsilon v}{2a} T_{\text{пл}}^{\circ}} \right)^2 \right] \quad (8)$$

Из формулы (7) становится ясно, почему из уравнения Томсона — Гиббса следует завышенное значение для σ_t [1]. Из формулы (8) видно, что для определения величины $T_{\text{пл}}^{\circ}$ необходима экстраполяция $L \rightarrow \infty$, а не $l \rightarrow \infty$ как это следует из уравнения Томсона — Гиббса, и, по-видимому, это являлось причиной неоднозначности величины $T_{\text{пл}}^{\circ}$ для ПЭ, полученных разными авторами [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мандельберн Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л., 1966. 336 с.
2. Фишер Е. Физическая химия полимеров за рубежом. М., 1970. С. 9.
3. Бороховский В. А., Гаспарян К. А., Мирзоев Р. Г., Баранов В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2406.
4. Frenkel S., Baranov V. G. // Brit. Polymer J. 1977. V. 27. № 2. P. 223.
5. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 3. М., 1984. С. 47.

Производственное объединение
турбостроения «Ленинградский
металлический завод»
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14.VIII.1987