

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Гладышев Г. П., Денисов Е. Т., Цепалов В. Ф., Харитонов В. В., Пиогровский К. Б. // Порядок тестирования химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов. Черноголовка, 1976. 35 с.
2. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Заиков Г. Е. // Высомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1971.
3. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 1160.
4. Дубинский В. З., Беляков В. А., Рогинский В. А., Миллер В. Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 1. С. 51.
5. Попова Г. С. Дис. ...канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1975. 158 с.
6. Ясина Л. Л., Громов Б. А., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 8. С. 1411.
7. Götberg I. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. № 7. P. 1047.
8. Золотова Н. В., Галиева Ф. А., Токарева М. Б., Денисов Е. Т., Володькин А. А., Ершов В. В. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 1. С. 48.
9. Золотова Н. В., Токарева М. Б., Денисов Е. Т., Володькин А. А., Ершов В. В. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 1. С. 56.
10. Золотова Н. В., Денисов Е. Т., Володькин А. А., Ершов В. В., Галиева Ф. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 18. № 1. С. 145.
11. Володькин А. А., Ершов В. В., Городецкая И. Н., Тупикова Н. А., Кудинова Л. И. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 4. С. 896.
12. Lerchova J., Nikiforov G. A., Pospisil J. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1976. № 57. P. 249.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22.III.1988

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА И ТОПОЛОГИЯ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Гаспарян Р. А., Гаспарян К. А., Барапов В. Г.,
Френкель С. Я.

Обычно в работах по термодинамике образования кристаллического зародыша не учитывают макромолекулярную природу полимерного расплава и записывают термодинамический потенциал в виде [1]

$$\Delta g_0 = 2\sigma_r S + c\sigma_b \bar{S} l - \Delta h \left(1 - \frac{T}{T_{пл}} \right) Sl, \quad (1)$$

который верен для низкомолекулярных соединений. В формуле (1) σ_r и σ_b — удельные торцевая и боковая поверхностные энергии; S , l — площадь поперечного сечения и толщина зародыша; Δh , $T_{пл}$ — удельная энтальпия и температура плавления идеального макроскопического кристалла; c — константа, определяемая формой кристаллита.

В работах [2, 3] показано, что при рассмотрении термодинамики зародышеобразования в полимерах необходимо учитывать изменение конформационной энтропии $\sum_i \Delta S_i$ аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом. В связи с этим выражение для термодинамического потенциала Δg образования кристаллического зародыша в полимерах запишем в виде

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

При получении выражения $\sum_i \Delta S_i$ будем исходить из концепции фазового дуализма [4], согласно которой каждый сегмент макромолекулы полимерного расплава рассматривается как термодинамически двойственная частица, проявляющая одновременно свойства газа (конформационная энтропия) и жидкости (средняя плотность сегментов). Если n из N_{ei} сегментов i -го участка макромолекулы, находящейся в «микрообласти» (микрообластью будем далее называть область, включающую в себя кристаллит и валентно связанную с ним аморфную фазу), перейдут в кристаллическую фазу, то при этом изменение конформационной энтропии в расчете на один аморфный сегмент, граничащий с кристаллитом, составит

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

Подстановка уравнений (3), (1) и формулу (2) и усреднение по граничному с торцевой поверхностью кристаллита слою аморфной фазы приведет к выражению

$$\Delta g = 2\sigma_r S + c\sigma_e \sqrt{S} l - \Delta h \left(1 - \frac{T}{T_{пл}} \right) Sl + \frac{3keTSl}{2a(L-l)}, \quad (4)$$

где a — эффективная площадь поперечного сечения сегмента; L — размер микрообласти в направлении оси цепи. Легко видеть, что в конечном, за кристаллизованном образце L соответствует большому периоду, наблюдаемому методом малоуглового рентгеновского рассеяния. e — параметр, определяющий относительное число аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом и конформационно препятствующих его росту. Следует заметить, что в выражении (4) не учтены эффекты «заузливаний» цепочек, имеющие место в полимерном расплаве. Нетрудно показать, что учет наличия в расплаве физических сшивок приведет к замене ε на εv , где $v = [l^*(T)/l_e][1 - l^*(T)/L]$ ($l^*(T)$ — критический размер зародыша, l_e — среднее расстояние между физическими сшивками в расплаве, L — контурная длина макромолекулы).

Для полноты описания термодинамической картины процесса кристаллизации в полимерах запишем выражение для термодинамического потенциала ΔG образования частично кристаллического состояния в единичном объеме V

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

где N — концентрация микрообластей. Подставляя выражение (4) в формулу (5) и учитывая, что при образовании частично кристаллического состояния для ламеллярных кристаллитов при малых степенях переохлаждения ΔT выполняется условие $\sqrt{S} \gg l$, получим

$$\Delta G = \frac{V}{L} \left[2\sigma_r - \Delta h \left(1 - \frac{T}{T_{пл}} \right) l + \frac{3}{2} \frac{ke}{a} T \frac{l}{L-l} \right] \quad (6)$$

При получении выражения (6) полагали объем одной микрообласти равным SL .

Если процесс изотермической кристаллизации происходит в равновесных условиях, то, согласно уравнению (6), при заданной температуре T существует равновесный размер L^* микрообласти, приводящий к минимуму ΔG . Для определения L^* кроме условия минимума

$$(\partial \Delta G / \partial L)_{t=l_k, v=0} = 0 \quad (7)$$

необходимо также знать толщину l_k ламеллярного кристаллита в микрообласти в пределе $\sqrt{S}/l \rightarrow \infty$, т. е. необходимо иметь уравнение $\phi(l, S) = 0$, описывающее линию фазового перехода в плоскости (S, l) . Для этого обра-

тимся к условиям экстремума

$$(\partial \Delta g / \partial S)_{l,L} = 0, \quad (\partial \Delta g / \partial l)_{S,L} = 0 \quad (8)$$

Подставляя выражение (4) в соотношение (8), получим следующую систему:

$$\begin{aligned} \frac{c\sigma_t}{\sqrt{S}} - \Delta h \frac{\Delta T}{T_{\text{пл}}^{\circ}} + \frac{3}{2} \frac{k\varepsilon}{a} T \frac{L}{(L-l)^2} &= 0 \\ 2\sigma_t + \frac{c\sigma_t}{\sqrt{S}} l - \Delta h \frac{\Delta T}{T_{\text{пл}}^{\circ}} l + \frac{3}{2} \frac{k\varepsilon}{a} T \frac{L}{L-l} &= 0, \end{aligned} \quad (9)$$

где $\Delta T = T_{\text{пл}}^{\circ} - T$. Из системы (9) легко получить уравнение

$$2\sigma_t - \frac{c\sigma_t}{2\sqrt{S}} l - \frac{3}{2} \frac{k\varepsilon}{a} \frac{l^2}{(L-l)^2} = 0, \quad (10)$$

которое описывает линию фазового перехода в плоскости (S, l) . При малых ΔT , т. е. в пределе $\sqrt{S}/l \rightarrow \infty$, выражение (10) имеет вид

$$2\sigma_t - \frac{3}{2} \frac{k\varepsilon}{a} \left(\frac{l}{L-l} \right)^2 = 0 \quad (11)$$

Далее, подставляя формулу (6) в условие (7), получим

$$2\sigma_t - \Delta h \frac{\Delta T}{T_{\text{пл}}^{\circ}} l + \frac{3}{2} \frac{k\varepsilon}{a} T \frac{l(2L-l)}{(L-l)^2} = 0 \quad (12)$$

Совместное решение уравнений (11) и (12) приводит к выражениям

$$L^* = (4\sigma_t T_{\text{пл}}^{\circ}) / (\alpha_k^2 \Delta h \Delta T) \quad (13)$$

$$l_k^* = (4\sigma_t T_{\text{пл}}^{\circ}) / (\alpha_k \Delta h \Delta T), \quad (14)$$

где

$$\alpha_k = 1 / \left[1 + \left(\frac{3k\varepsilon T}{4\sigma_t a} \right)^{1/2} \right] \quad (15)$$

При получении формул (13)–(15) использовали определение степени кристалличности как $\alpha_k = l_k/L^*$. Так как L^* равен большому периоду, при малых ΔT (в пределе $\sqrt{S}/l \rightarrow \infty$) введенное выше определение степени кристалличности является правомерным. Из формулы (15) следует, в частности, что при $\varepsilon=0$, т. е. для низкомолекулярных соединений, $\alpha_k=1$. Заметим, что если определена экспериментальная зависимость $\alpha_k(T)$, то при сравнении теоретических зависимостей $L^*(T)$ и $l_k(T)$ с экспериментальными данными удобно непосредственно использовать кривую $\alpha_k(T)$. На рис. 1 и 2 приведены теоретические зависимости $L^*(T)$ и $l_k(T)$, построенные согласно уравнениям (13) и (14), в предположении $\varepsilon=0,6$ для двух значений удельной торцевой энергии: $\sigma_t=30$ и 36 эрг/см². На этих же рисунках нанесены соответствующие экспериментальные точки для ПЭ [5, 6]. На рис. 3 для той же области температур приведены теоретическая зависимость большого периода L от $T_{\text{пл}}^{\circ}/\Delta T$ и соответствующие экспериментальные точки для ПЭ. Как видно из рис. 1–3, полученные нами теоретические результаты хорошо согласуются с экспериментом для указанных выше $\sigma_t \sim 30–36$ эрг/см².

Следует заметить, что конечность длины макромолекулы должна влиять на термодинамику кристаллизации полимеров. В самом деле, если размер L^* микрообласти сравнивается с размером клубка R в расплаве, то основной вклад в $\sum_i \Delta S_i$ будут вносить петлеобразные участки цепей [3], которые прекратят как дальнейший рост l_k , так и процесс кристалли-

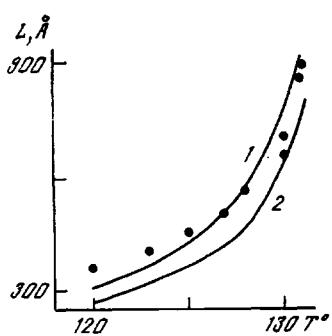


Рис. 1

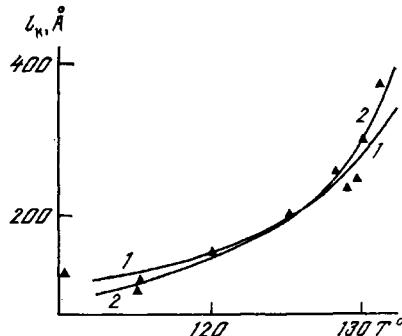


Рис. 2

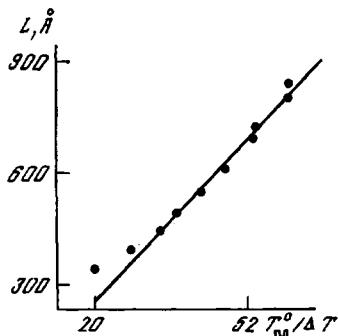


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость большого периода от температуры кристаллизации. Теоретические кривые построены согласно уравнению (13). $T_{пл} = 411$ (1), 413 К (2). $\sigma_r = 36$ эрг/см², $\Delta h = 2,8 \cdot 10^9$ эрг/см³, $a = 19$ Å². Экспериментальные точки для ПЭ по работе [6]

Рис. 2. Зависимость толщины ламелей от температуры кристаллизации. Теоретические кривые построены согласно уравнению (14), в предположении $a = 19$ Å², $\Delta h = -2,8 \cdot 10^9$ эрг/см³. 1 — $\sigma_r = 36$ эрг/см², $T_{пл} = 415$ К; 2 — $\sigma_r = 30$ эрг/см², $T_{пл} = 413$ К. Экспериментальные точки для ПЭ по работе [7]

Рис. 3. Зависимость большого периода от отношения $T_{пл}/\Delta T$. Теоретическая кривая построена согласно уравнению (13), в предположении $\epsilon = 0,6$, $\sigma_r = 36$ эрг/см², $\Delta h = -2,8 \cdot 10^9$ эрг/см³, $a = 19$ Å². Экспериментальные точки для ПЭ по работе [6]

зации. Другими словами, процесс кристаллизации будет протекать при выполнении условия $l_k \leq R$. Подставляя в это условие выражение (14) для l_k , получим зависимость необходимой для прохождения кристаллизации степени переохлаждения ΔT_k ($\Delta T_k = T_{пл} - T_k$) от размера клубка

$$\Delta T_k \approx (4\sigma_r T_{пл}) / (\alpha_k \Delta h R) \quad (16)$$

В случае ПЭ с размером клубка $R = 500$ Å (что соответствует $L = 30000$ Å) из формулы (16) находим $\Delta T_k \approx 8$ К, что хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемой степенью переохлаждения $\Delta T_k \approx 8-10$ К [7]. При этом использованы значения $\alpha_k \approx 0,6$; $\sigma_r = 36$ эрг/см²; $\Delta h = 2,8 \cdot 10^9$ эрг/см³; $T_{пл} = 415$ К.

При выполнении условия $L \geq R$ вновь возможен процесс кристаллизации, но теперь он должен проходить в узкой температурной области вблизи $T_{пл}$ с распрямлением цепей макромолекулы. Используя выражение (13), легко показать, что ширина этой температурной области будет составлять всего 1 К для ПЭ с $M = 2 \cdot 10^4$.

Рассмотрим далее, какова геометрия кристаллитов при значительных переохлаждениях расплава. Подставив выражения (13) и (15) в систему (9) и решая ее методом итерации, находим с хорошей точностью (погреш-

ность не превышает 10%) для критических размеров l^* и S^* зародыша следующие соотношения:

$$l^* = \frac{4\sigma_t T_{\text{пл}}}{\Delta h \Delta T} \frac{(1+\alpha_k)^2 + 0,5}{(1+\alpha_k)^2 + \alpha_k^2} \quad (17)$$

$$S^* = \frac{c^2 \sigma_0^2 T_{\text{пл}}}{(\Delta h)^2 (\Delta T)^2} \frac{[(1+\alpha_k)^2 + 0,5]^2}{(1+\alpha_k)^4} \quad (18)$$

Из формулы (18) опредим критическую температуру $T_{\text{кр}}$, при которой S^* сравнивается с площадью поперечного сечения a сегмента макромолекулы. При $S^*=a$ из формулы (18) находим

$$T_{\text{кр}}/T_{\text{пл}} = 1 - \frac{c\sigma_0}{\Delta h \sqrt{a}} \frac{(1+\alpha_k)^2 + 0,5}{(1+\alpha_k)^2} \quad (19)$$

Полагая $c=4$, $\sigma_0=9,6$ эрг/см², $a=19$ Å, $\Delta h=2,8 \cdot 10^9$ эрг/см³, $\alpha_k \sim 1$, из выражения (19) находим условие

$$T_{\text{кр}}/T_{\text{пл}} = 0,64 \approx 2/3$$

Поскольку для большинства гибкоцепных полимеров выполняется правило Бимона – Бойера [8] $T_c/T_{\text{пл}} = 2/3$, полученное нами значение критической температуры $T_{\text{кр}}$ совпадает с T_c , т. е. с температурой стеклования. При этой температуре критический размер l^* складывания цепи, согласно формуле (17), оказывается ≈ 12 Å (σ_t положили равным 36 эрг/см²). Вблизи T_c , по-видимому, энергетически выгоднее расти кристаллиту при помощи складывания цепи, чем спирообразно. В самом деле, на масштабах $r \leq d$ ($d \sim 15-30$ Å) вероятность обнаружения двух сегментов, принадлежащих различным макромолекулам, близка к нулю [9]. Выигрыш объемной энергии при переходе в кристаллическое состояние в расчете на одну складку составляет $\Delta h l^* \approx 280$ эрг/см², что с лихвой покрывает энергетические затраты на образование складки (~ 36 эрг/см²). Если к тому же учесть, что на масштабах $r \leq d$ сегменты цепи еще обладают при T_c достаточной подвижностью, так как не чувствуют квазишвивок и реализуют полный конформационный набор, то легко понять, что вблизи T_c образец должен содержать огромное число микрокристаллитов (состоящих из нескольких складываний цепи длиной складки l^*), ориентированных в пространстве хаотически и соединенных друг с другом обрезками цепей макромолекул. Это означает, что вблизи T_c образуется аморфное состояние вещества, структурной единицей которого являются микрокристаллиты размером $\sim 10-20$ Å.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М., 1986. 335 с.
2. Fischer E. W. // Kolloid-Z. und Z. für Polymere. 1967. V. 218. № 1. P. 97.
3. Бороховский В. А., Гаспарян Р. 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. 16. № 2. P. 228.
5. Mandelkern L., Posner A. S., Diorio A. F., Roberts D. T. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 1509.
6. Anderson J. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. № 1. P. 64; Mandelkern L., Prine J. M., Gopalan M., Fatou J. G. // J. Polymer Sci. A. 1966. V. 2. P. 385; Wunderlich B., Melillo L., Cormier C. M., Davidson T., Snyder G. // J. Macromolec. Sci. B. 1967. V. 1. № 2. P. 485.
7. Вундерлих Б. Физика макромолек. Т. 1. М., 1976. С. 245.
8. Boyer R. F. Polymer Yearbook Michigan Molecular Institute. 1985. P. 234.
9. Ходлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1985. С. 188.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28.III.1988