

УДК 541.64:536.7:539.3

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ОДНООСНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

© 1993 г. Р. А. Гаспарян*, В. Г. Баранов, М. А. Мартынов*, С. Я. Френкель**

*Санкт-Петербургский институт машиностроения

195108 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 14

** Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 09.07.92 г.

Изучен процесс кристаллизации статистически сшитых полимеров в условиях одноосной деформации. Получены аналитические соотношения, описывающие термодинамическое состояние как ламелярно-кристаллических, так и фибриллярно-кристаллических структур. Критическая степень растяжения, при которой наблюдается морфологический переход от ламелярной к фибриллярной форме роста кристаллитов, зависит от концентрации сшивок и температуры кристаллизации.

Изменения, возникающие в процессе одноосной деформации расплава статистически сшитых полимеров, а именно, уменьшение энтропии цепей и анизотропия в пространственном расположении сшивок, влияют на структурообразование кристаллического состояния. Уменьшение энтропии, как известно, приводит к росту равновесной температуры плавления $T_{\text{пл}, \lambda}^0$ с увеличением степени растяжения λ .

В предположении аффинного преобразования координат сшивок, для средних расстояний между ближайшими сшивками вдоль оси цепи R_{\parallel} и поперек нее R_{\perp} можно записать соотношения

$R_{\parallel} = \lambda R_c$ и $R_{\perp} = R_c / \sqrt{\lambda}$ (R_c – среднее расстояние между ближайшими сшивками в недеформированном образце). Тогда, полагая, что вокруг сшивки образуется некристаллизующаяся область размером $2qA$ [2] (A – длина сегмента Куна; q – численный коэффициент порядка единицы), в дальнейшем будем считать, что максимально возможный поперечный размер ламели в деформированных сшитых полимерах оказывается ограниченным и связан с λ соотношением $\sqrt{S_c} =$

$= R_c / \sqrt{\lambda}$. Перечисленные изменения, возникающие в процессе одноосной деформации сшитой системы, по-видимому, и являются причиной наблюдавшегося в эксперименте [3] морфологического перехода от ламелярной к фибриллярной форме роста кристаллита при превышении критической степени растяжения $\lambda_{\text{кр}}$.

Цель данной работы состоит в теоретическом изучении кристаллизации сшитых полимеров в условиях одноосной деформации и определение параметров, описывающих термодинамическое состояние как ламелярно-кристаллических ($\lambda < \lambda_{\text{кр}}$),

так и фибриллярно-кристаллических ($\lambda > \lambda_{\text{кр}}$) структур.

Термодинамический потенциал образования кристаллита толщиной l и площадью поперечного сечения S в одноосно деформированных сшитых полимерах записем в виде

$$\Delta g = 2\sigma_r S + c\sigma_b \sqrt{S} - \Delta h (1 - T/T_{\text{пл}, \lambda}^0) Sl - T\Delta S_e \quad (1)$$

где σ_r , σ_b – удельные торцевая и боковая поверхностные энергии; Δh – удельная энтальпия; c – константа, определяемая формой кристаллита.

В процессе образования кристаллита аморфная область, прилегающая к кристаллиту, претерпевает конформационные изменения. Изменение конформационной энтропии ΔS_e обусловлено цепочечным строением макромолекул, приводящих к валентной связанности кристаллита и прилегающей к нему аморфной прослойки. Вводя обозначения для площади поперечного сечения b и длины a сегмента макромолекулы, определим число контактов кристаллита с аморфной прослойкой вдоль оси цепи S/b и поперек нее $c\sqrt{S} l/a\sqrt{b}$. Очевидно, что не все контакты приводят к изменению ΔS_e . Поэтому обозначив вероятность образования валентного контакта, приводящего к изменению ΔS_e , вдоль оси цепи как ε_1 , а поперек ε_2 , найдем полное число контактов вдоль оси цепи $V_1 = \varepsilon_1 S/b$ и поперек $V_2 = \varepsilon_2 c\sqrt{S} l/a\sqrt{b}$, вызывающих изменения ΔS_e .

В работе [4] показано, что если n из N сегментов в процессе образования кристаллита переходят в кристаллическое состояние, то возникшее при этом изменение ΔS_e в расчете на один граничный сегмент равно $-3kn/2(N-n)$. Полное

изменение $T\Delta S_e$, после усреднения по сегментальному аморфному слою, прилегающему к кристаллиту, примет вид

$$T\Delta S_e = -\sigma_1 \frac{Sl}{L-l} - c\sigma_2 \frac{S^{3/2}l}{Q-S}, \quad (2)$$

где

$$\sigma_1 = \frac{3\varepsilon_1 kT}{2b}, \quad \sigma_2 = \frac{3\varepsilon_2 kT}{2a\sqrt{b}} \quad (3)$$

(L, Q – суммарные толщина и площадь поперечного сечения кристаллита и прилегающей к нему аморфной прослойки).

Предполагая термодинамическую замкнутость микрообластей, включающих в себя кристаллит и валентно связанную с ним аморфную прослойку [5], а также аддитивность термодинамических функций, запишем выражение для удельного термодинамического потенциала образования частично кристаллического состояния в статистически сшитых полимерах

$$\Delta G = \frac{1}{LQ} \Delta g. \quad (4)$$

Подставляя формулу (1), с учетом соотношения (2), в условия экстремума

$$(\partial \Delta g / \partial l)_{L^*, Q^*, S} = 0, \quad (\partial \Delta g / \partial S)_{L^*, Q^*, l} = 0, \quad (5)$$

получим

$$\begin{aligned} & 2\sigma_t + \frac{c\sigma_6 l}{2\sqrt{S}} - \Delta h \frac{\Delta T}{T_{n.l., \lambda}^0} l + \sigma_1 \frac{l}{L^* - l} + \\ & + \frac{c\sigma_2 l}{2\sqrt{S}} \frac{(3Q^* - S)S}{(Q^* - S)^2} = 0, \\ & \frac{c\sigma_6 l}{\sqrt{S}} - \Delta h \frac{\Delta T}{T_{n.l., \lambda}^0} l + \sigma_1 \frac{lL^*}{(L^* - l)^2} + \\ & + \frac{c\sigma_2 l}{\sqrt{S}} \frac{S}{Q^* - S} = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Из уравнения (6) нетрудно получить соотношение, описывающее линию фазового перехода в плоскости (S, l)

$$\begin{aligned} & 2\sigma_t - \sigma_1 \left(\frac{l}{L^* - l} \right)^2 - \frac{cl}{2\sqrt{S}} \times \\ & \times \left[\sigma_6 - \sigma_2 \frac{(Q^* + S)S}{(Q^* - S)^2} \right] = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Значения L^* и Q^* определяются из условия минимума

$$(\partial \Delta G / \partial L)_{Q^*, l_k, S_k} = 0, \quad (\partial \Delta G / \partial Q)_{L^*, S_k, l_k} = 0. \quad (8)$$

Подстановка формулы (4), с учетом соотношений (1) и (2), в условия минимума (8) приводит к уравнениям

$$\frac{1}{L^*} \Delta g (L^*, Q^*, l_k, S_k) + \sigma_1 S_k \frac{l_k}{(L^* - l_k)^2} = 0 \quad (9)$$

$$\frac{1}{Q^*} \Delta g (L^*, Q^*, l_k, S_k) + c\sigma_2 l_k \frac{S_k^{3/2}}{(Q^* - S_k)^2} = 0.$$

Конечные размеры кристаллита l_k и S_k , согласно формуле (7), связаны соотношением

$$\begin{aligned} & 2\sigma_t - \sigma_1 \left(\frac{l_k}{L^* - l_k} \right)^2 - \frac{cl_k}{2\sqrt{S_k}} \times \\ & \times \left[\sigma_6 - \sigma_2 \frac{(Q^* + S_k)S_k}{(Q^* - S_k)^2} \right] = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

В случае малых степеней растяжений $\lambda < \lambda_{kp}$, когда кристалллы имеют форму ламелей с

$\sqrt{S_k} \gg l_k$, основная масса дефектов, приводящих к изменению ΔS_e , сосредоточена в аморфной прослойке между ламелями вдоль оси цепи. В этом случае в формуле (1) можно использовать выражение для ΔS_e , полученное из соотношения (2) в пределе $\varepsilon_2 = 0$. Тогда первое уравнение системы (9) и соотношение (10) при указанных выше предположениях приводят к следующим выражениям для большого периода L^* и конечной толщины кристаллита l_k

$$L^* = l_0^* / \alpha_k^2, \quad l_k = l_0^* / \alpha_k, \quad (11)$$

где

$$l_0^* = \frac{4\sigma_t T_{n.l., \lambda}^0}{\Delta h \Delta T}, \quad \Delta T \equiv T_{n.l., \lambda}^0 - T_k. \quad (12)$$

При этом степень кристалличности мы ввели, как $\alpha_k = l_k / L^*$. Зависимость α_k от λ при $\sigma_2 = 0$, согласно выражению (10), определяется соотношением

$$\alpha_k = 1 / \left[1 + \sqrt{ \frac{\sigma_1}{2\sigma_t} \frac{c\sigma_6 l_k \sqrt{\lambda}}{2R_c} } \right]. \quad (13)$$

При получении соотношения (13) предположили, что $\sqrt{S_k} = R_c / \sqrt{\lambda}$. Как видно из формулы (13), рост λ вызывает уменьшение α_k . Предполагаем, что при изменении λ температура T_k изотермической кристаллизации подбирается таким образом, чтобы степень переохлаждения ΔT оставалась неизменной.

Необходимо отметить, что рост λ , из-за дополнительного ориентирования цепей, по-видимому, приведет к росту l_k и, следовательно согласно

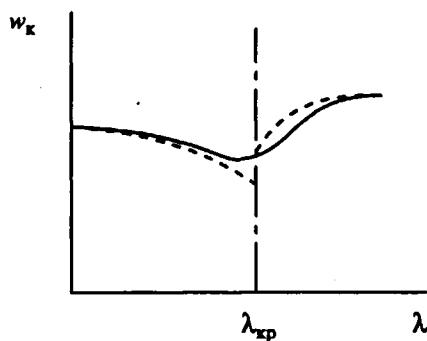


Рис. 1. Степень кристалличности статистически сшитых полимеров, закристаллизованных при различных степенях растяжения λ . Штриховая кривая построена согласно соотношениям (13) и (18) в предположении $\Delta T = \text{const}$, сплошная кривая — сглаживание скачка w_k в реальных полимерах.

формуле (13), к уменьшению α_k . При достижении критического значения λ_{kp} ламелярная форма кристаллита окажется термодинамически невыгодной и при $\lambda > \lambda_{kp}$ основная масса дефектов при кристаллизации попытается сосредоточиться по перек оси цепи, увеличивая ε_2 и одновременно резко уменьшая ε_1 , для реализации перехода к термодинамически выгодной фибрillлярной форме роста кристаллита.

Используя термодинамическое условие существования устойчивого фибрillлярного кристаллического состояния $(\partial^2 \Delta g / \partial S^2)_{Q^*, l_k, S_k} \geq 0$, а также соотношение

$$\sigma_1 \frac{\alpha_k}{(1 - \alpha_k)^2} = \frac{c\sigma_2 l_k}{\sqrt{S_k}} \frac{\beta_k}{(1 - \beta_k)^2}, \quad (14)$$

вытекающее из системы уравнений (9), после несложных преобразований получим

$$\lambda_{kp} \equiv \frac{R_c^2}{S_0^*} \left(\frac{1 - \beta_k^2}{1 + 3\beta_k} \right)^2; \sqrt{S_0^*} = \frac{c\sigma_6 T_{\text{пл, } \lambda}^0}{\Delta h \Delta T}. \quad (15)$$

При этом воспользовались соотношением (10) и допущением $l_k \equiv l_0^*$.

При степенях растяжения $\lambda > \lambda_{kp}$, когда кристаллиты имеют форму фибрill, с $l_k \gg \sqrt{S_k}$, степень кристалличности полимера можно ввести, как $\beta_k = S_k/Q^*$. Для определения термодинамических параметров, описывающих конечное фибрillлярное кристаллическое состояние сильно деформированных сшитых полимеров, будем исходить из термодинамического потенциала (1) с ΔS_e , полученным из формулы (2) в пределе $\varepsilon_1 = 0$. Нетрудно заметить, что второе уравнение системы (9) и соотношение (10) в пределе $\sigma_1 = 0$ приводят к системе уравнений

$$c\sigma_6 + \frac{2\sqrt{S_k}}{l_k} \sigma_t - \Delta h \frac{\Delta T}{T_{\text{пл, } \lambda}^0} \sqrt{S_k} + c\sigma_2 \frac{\beta_k (2 - \beta_k)}{(1 - \beta_k)^2} = 0,$$

$$c\sigma_6 - \frac{4\sqrt{S_k}}{l_k} \sigma_t - c\sigma_2 \frac{(1 + \beta_k)\beta_k}{(1 - \beta_k)^2} = 0, \quad (16)$$

позволяющей, в предположении $l_k \gg \sqrt{S_k}$, определить конечную площадь поперечного сечения фибрillы и равновесное значение

$$\sqrt{S_k} = 3\sqrt{S_0^*} / (1 + \beta_k), \quad Q^* = S_k / \beta_k. \quad (17)$$

Если принять, что $l_k = \lambda R_c$, то зависимость β_k от λ , согласно второго уравнения системы (16), описывается соотношением

$$\beta_k \equiv 1 / \left[1 + \sqrt{\frac{\sigma_2}{2 \left(\sigma_6 - \frac{4\sqrt{S_k}\sigma_t}{cR_c\lambda} \right)}} \right]. \quad (18)$$

На рис. 1 представлена зависимость степени кристалличности статистически сшитых полимеров, закристаллизованных при различных степенях растяжения λ . При этом степень кристалличности w_k предполагается равной α_k в случае ламелярной ($\lambda < \lambda_{kp}$) и β_k при фибрillлярной кристаллизации ($\lambda > \lambda_{kp}$). Как следует из соотношений (13) и (18), при $\lambda = \lambda_{kp}$ должен наблюдаться скачок w_k . В реальных полимерах, например вследствие разброса значений R_c , в области $\lambda \sim \lambda_{kp}$ образец будет содержать как фибрillлярно-кристаллические ($\lambda > \lambda_{kp}$), так и ламелярно-кристаллические области ($\lambda < \lambda_{kp}$), т.е. в реальных полимерах скачок степени кристалличности, сглаживаясь, приведет к минимуму w_k в окрестности λ_{kp} . Следует заметить, что наличие двух типов кристаллических структур наблюдали, например в работе [6]. В работе [7] показано, что плотность сшитых полимеров, закристаллизованных при различных степенях растяжения, имеет минимум при $\lambda \sim \lambda_{kp}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3.
2. Гаспарян Р.А., Гаспарян К.А., Баранов В.Г., Овсипян А.М., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 12. С. 896.
3. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2.

4. Гаспарян К.А., Гаспарян Р.А., Мартынов М.А., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 6. С. 465.
5. Гаспарян Р.А., Гаспарян К.А., Баранов В.Г., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 2. С. 215.
6. Чербунина Г.Д., Курлянд С.К., Гармашов Е.П. Фазово-агрегатное состояние и свойства эластомеров. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1982. С. 69.
7. Боровко В.Н. Автореф. ... канд. техн. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1976.

Analysis of Crystallization Thermodynamics of Cross-Linked Polymers under Uniaxial Tension

R. A. Gasparyan*, V. G. Baranov[†], M. A. Martynov*, S. Ya. Frenkel^{**}

*St. Petersburg Institute of Mechanical Engineering, Polyustrovskii Prospekt 14, St. Petersburg, 195108 Russia

**Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi Prospekt 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – Crystallization of randomly cross-linked polymers under unidirectional tension was studied. Equations describing the thermodynamic potential of a polymer crystal in lamellar and fibrillar states were derived. The critical strain degree, at which the growth of lamellar crystallites changes to growth of fibrillar crystallites, depends on density of cross-links and temperature of crystallization.