

УДК 541(127+64):536.7

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВА НА ТЕРМОДИНАМИКУ И КИНЕТИКУ ОРИЕНТАЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИБКОЦЕПНОГО ПОЛИМЕРА

© 1993 г. Р. А. Гаспарян\*, В. Г. Барапов, 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 проспект, 31

Поступила в редакцию 10.04.92 г.

Изучен процесс кристаллизации одноосного ориентированного расплава гибкоцепного полимера. При степени деформации, превышающей критическую, ориентированный расплав в процессе кристаллизации переходит в равновесную микрофибриллярную кристаллическую структуру. Величина критической степени деформации зависит от ММ и среднего числа звеньев вдоль по цепи между ближайшими зацеплениями макромолекул в расплаве. Получены аналитические соотношения для степени кристалличности и масштабных параметров, описывающих конечное микрофибриллярное кристаллическое состояние, а также выражение для кинетики изотермической кристаллизации ориентированного расплава гибкоцепного полимера. Найденное соотношение для кинетики ориентационной кристаллизации в принципе можно заменить упрощенным уравнением Аврами, если в последнем предположить, что показатель  $n$  уменьшается по мере завершенности фазового перехода.

Рассмотрим структурные изменения, возникающие в расплаве линейного гибкоцепного полимера в процессе ориентации, например одноосного растяжения расплава в  $\lambda$  раз. Для этого обратимся к модели рептации [1], согласно которой каждая из цепей полимерной системы находится в своей трубке, образованной соседними цепями. Пока трубы двух макромолекул соседствуют в данной области пространства, в этой области имеется межмакромолекулярное зацепление (квазисшивка); как только одна из цепей выползает из данной области расплава, квазисшивка релаксирует. Характерное время релаксации квазисшивок  $t^* \sim R^{6.8}$  [1], где  $R^2$  – среднеквадратичное расстояние между концами цепи макромолекулы в расплаве. Толщина трубы, в которой находится макромолекула, равна среднему расстоянию между ближайшими зацеплениями  $l_e \sim aN_e$  ( $a$  – длина звена макромолекулы,  $N_e$  – число звеньев вдоль по цепи между ближайшими зацеплениями). Длина осевой линии трубы  $L \sim (N/N_e)l_e \sim aN/N_e^{1/2}$ . Следует отметить, что модель рептации применима при  $N \gg N_e$ , т.е. когда число квазисшивок в расчете на цепь  $\gg 1$ . При этом длина осевой линии трубы  $L$  намного меньше контурной длины макромолекулы  $aN$ , поскольку  $N_e \gg 1$ .

Структурная перестройка, протекающая в расплаве в процессе одноосной ориентации, по-видимому, заключается в следующем: трубы, в которых заключены макромолекулы, стремятся

установиться вдоль линии ориентации и, выпрямляясь, будут увеличивать среднее расстояние между концами цепи  $R$  в  $\lambda$  раз. При некотором значении критической степени деформации  $\lambda_{kp}$ , определяемом из условия

$$\lambda_{kp} = L/R = N/N_e^{1/2} = R/l_e, \quad (1)$$

трубы окажутся полностью выпрямленными и направленными вдоль оси ориентации. В процессе кристаллизации расплава, ориентированного до степеней растяжения  $\lambda \geq \lambda_{kp}$ , структурные дефекты, препятствующие кристаллизации, должны покинуть внутреннюю область трубы, для реализации термодинамически выгодной формы роста кристаллита в виде микрофибриллы. При этом структурные дефекты, скапливаясь в аморфных межфибриллярных прослойках, приведут к дополнительным изменениям конформационной энтропии  $\Delta S_e$ , аморфных прослоек в процессе кристаллизации. В связи с этим термодинамический потенциал образования микрофибриллы длиной  $l$  и площадью поперечного сечения  $S$  запишем в виде

$$\Delta g = 2\sigma_t S + c\sigma_b \sqrt{Sl} - \Delta h \left(1 - \frac{T}{T_{n.l. \lambda}}\right) Sl - T\Delta S_e, \quad (2)$$

где  $\sigma_t$ ,  $\sigma_b$  – удельные торцевая и боковая поверхностные энергии;  $\Delta h$ ,  $T_{n.l. \lambda}$  – удельная энталпия и температура фазового перехода идеального макроскопического кристалла в ориентированное, до степени растяжения  $\lambda$ , состояние полимерного

расплава;  $c$  – константа, определяемая формой поперечного сечения микрофибриллы.

Изменение конформационной энтропии  $\Delta S_e$  межфибриллярной аморфной прослойки обусловлено цепочечным строением макромолекул, приводящим к валентной связанности микрофибриллы с прилегающей к ней аморфной прослойкой. Число валентных контактов микрофибриллы с прилегающей к ней аморфной прослойкой равно  $c\sqrt{Sl}/a\sqrt{b}$ , где  $b$  – площадь поперечного сечения звена макромолекулы. Учитывая, что не все контакты вызывают изменение  $\Delta S_e$  и, обозначив вероятность образования валентного контакта, приводящего к изменению  $\Delta S_e$ , как  $\epsilon$ , нетрудно найти полное число контактов между микрофибриллой и прилегающей к ней аморфной прослойкой  $v = \epsilon c\sqrt{Sl}/a\sqrt{b}$ , вызывающих изменения  $\Delta S_e$ . В работе [2] показано, что если  $n$  из  $N$  сегментов, в процессе образования кристаллита, переходят в кристаллическое состояние, то возникшее при этом изменение  $\Delta S_e$  в расчете на сегмент равно  $-3kn/2(N-n)$ . Полное изменение  $T\Delta S_e$  после усреднения по сегментальному аморфному слою, прилегающему к микрофибрилле, примет вид

$$T\Delta S_e = -c\sigma \frac{S^{3/2}l}{Q-S}, \quad \sigma \equiv \frac{3k\epsilon T}{2a\sqrt{b}}, \quad (3)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $Q$  – площадь поперечного сечения микрофибриллы и прилегающей к ней аморфной области.

Термодинамическая замкнутость кристаллита и прилегающей к нему межфибриллярной аморфной прослойки, а также аддитивность термодинамических функций позволяют представить выражение для удельного термодинамического потенциала образования фибриллярного кристаллического состояния в ориентированном гибкоцепном полимере в виде

$$\Delta G = (1/lQ)\Delta g. \quad (4)$$

Подставляя формулу (2), с учетом выражения (3), в условия экстремума

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

получим

$$2\sigma_l + \frac{c\sigma_6 l}{2\sqrt{S}} - \Delta h(1 - T/T_{n1,\lambda})l + \frac{c\sigma l(3Q^* - S)S}{2\sqrt{S}(Q^* - S)^2} = 0, \quad (6)$$

$$\frac{c\sigma_6 l}{\sqrt{S}} - \Delta h(1 - T/T_{n1,\lambda})l + \frac{c\sigma lS}{\sqrt{S}(Q^* - S)} = 0.$$

Из уравнений (6) нетрудно получить соотношение, описывающее линию кристаллического роста микрофибриллы в плоскости  $(S, l)$

$$2\sigma_l - \frac{cl}{2\sqrt{S}} \left[ \sigma_6 - \sigma \frac{(Q^* + S)S}{(Q^* - S)^2} \right] = 0. \quad (7)$$

При этом равновесное значение  $Q^*$  площади поперечного сечения микрофибриллы и прилегающей к ней аморфной прослойки определяется из условия минимума удельного термодинамического потенциала

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

Подстановка выражения (4) с учетом формул (2) и (3) в условие минимума (8) приводит к следующему уравнению:

$$c\sigma_6 + \frac{2\sqrt{S_k}}{l_k}\sigma_l - \Delta h(1 - T/T_{n1,\lambda})\sqrt{S_k} + c\sigma \frac{S_k(2Q^* - S_k)}{(Q^* - S_k)^2} = 0. \quad (9)$$

Конечные размеры микрофибриллы  $l_k$  и  $S_k$ , согласно выражению (7), связаны соотношением

$$c \left[ \sigma_6 - \sigma \frac{(Q^* + S_k)S_k}{(Q^* - S_k)^2} \right] - \frac{4\sqrt{S_k}}{l_k}\sigma_l = 0. \quad (10)$$

Для фибриллярных кристаллитов допустимо предположение  $l_k \gg (S_k)$ , тогда степень кристалличности полимера можно ввести как  $\alpha_k = S_k/Q^*$ . В этом случае соотношения (9) и (10) позволяют определить выражения для степени кристалличности

$$\alpha_k = 1/\left[ 1 + \sqrt{\frac{\sigma}{2\sigma_6}} \right] \quad (11)$$

конечной площади поперечного сечения микрофибриллы

$$\sqrt{S_k} = 3\sqrt{S_0^*}/(1 + \alpha_k), \quad \sqrt{S_0^*} \equiv \frac{c\sigma_6}{\Delta h(1 - T/T_{n1,\lambda})} \quad (12)$$

и равновесного значения суммарной площади микрофибриллы и прилегающей к ней аморфной прослойки

$$Q^* = S_k/\alpha_k. \quad (13)$$

Перейдем к описанию кинетики фибриллярной кристаллизации в ориентированном расплаве полимера. Объемная доля  $x$  полимера, перешед-

шего к моменту времени  $t$  в кристаллическую фазу, обычно определяется из уравнения [3]

$$\ln [1/(1-x/\alpha_k)] = \frac{\rho_k}{\alpha_k \rho_a} \int_0^t N(\tau) v(t, \tau) d\tau, \quad (14)$$

где  $N(\tau)$  – частота нуклеации на единицу объема ориентированного расплава, еще не перешедшего в кристаллическую фазу;  $v(t, \tau)$  – соответствующий моменту времени  $t$  объем растущей микрофибриллы, которая возникла в момент  $\tau \leq t$ ;  $\rho_k$  и  $\rho_a$  – плотности кристаллической и аморфной фаз полимера. Упрощающие предположения относительно  $N(\tau)$  и  $v(t, \tau)$ , а именно, гомогенная нуклеация и  $n$ -мерный линейный рост, обычно пригодные для низкомолекулярных соединений, приводят к соотношению

$$\ln [1/(1-x/\alpha_k)] = \frac{1}{\alpha_k} k_n t^{n+1}. \quad (15)$$

Нетрудно понять, что допущение линейности роста микрофибриллы в поперечном направлении явно не пригодно. Соотношение (7) с учетом формулы (10) позволяет при заданном законе роста определить рост  $S$

$$\sqrt{S} = \sqrt{S_k} \frac{[4\sigma_\tau f \sqrt{S_k}/l_k + c\sigma_6] l}{4\sigma_\tau \sqrt{S_k} f + c\sigma_6 l}, \quad (16)$$

где

$$f(\alpha, \alpha_k) = \frac{\alpha_k (1-\alpha)^2}{\alpha_k (1-\alpha) + \alpha (1-\alpha_k)}, \quad (17)$$

$$\alpha \equiv S/Q^*.$$

Приняв реальный закон роста микрофибриллы вдоль оси цепи

$$l = l_k \{1 - \exp[-(t-\tau)/\tau_i]\}, \quad (18)$$

нетрудно получить выражение для объемного роста фибриллярного кристаллита

$$v(t, \tau) = (1+\gamma) l_k S_k \times \frac{\{1 - \exp[-(t-\tau)/\tau_i]\}^3}{1 + \gamma - \exp[-(t-\tau)/\tau_i]}. \quad (19)$$

Здесь

$$\gamma = \frac{4\sigma_\tau \sqrt{S_k}}{c\sigma_6 l_k} f(\alpha, \alpha_k). \quad (20)$$

Параметр  $\tau_i$  связан со скоростью начального линейного роста  $q_i$  вдоль оси цепи соотношением  $\tau_i = l_k/q_i$ . Подстановка выражения (19) в формулу (14) позволяет получить соотношение, описыва-

ющее кинетику фибриллярной кристаллизации в сильно ориентированном расплаве полимера

$$\ln (1-x/\alpha_k) = \frac{\rho_k}{\alpha_k \rho_a} N \tau_i S_k l_k \left[ \ln (1-\theta) - (1+\gamma) \frac{\theta^2}{2} + (1-\gamma^2) \theta + \gamma^2 \ln (1+\frac{\theta}{\gamma}) \right], \quad (21)$$

где

$$\theta = 1 - \exp(-t/\tau_i). \quad (22)$$

Необходимо отметить, что при временах перехода, удовлетворяющих условию  $t \geq \tau_i$ , выражение (21) упрощается

$$1-x/\alpha_k = \exp(-t/\tau_k), \quad \tau_k = \frac{\alpha_k \rho_a}{\rho_k N S_k l_k}. \quad (23)$$

Заметим, что кинетика кристаллизации сильно ориентированных линейных гибкоцепных полимеров в принципе может быть описана упрощенным уравнением (15), если предположить, как это следует из формулы (21), что показатель  $n$  уменьшается от  $n=3$  до  $n=0$  по мере завершенности фазового перехода. При этом виду высокой скорости роста  $q_i$ , условие  $t \geq \tau_i$ , приводящее к соотношению (23), т.е. к кинетике кристаллизации, описываемой уравнением Аврами (15) с  $n=0$ , по-видимому, наступает уже на ранних стадиях процесса кристаллизации.

Предложенная модель ориентационной кристаллизации, отличается от соответствующей модели, описанной в работах [4, 5]. В указанных работах используется модель одномакромолекулярного приближения, и процесс ориентации расплава сводится к растяжению макромолекулы за ее концы, т.е. не учитывается наличие в расплаве квазисшивок. В связи с этим модель ориентационной кристаллизации, описанная в работах [4, 5], применима к растворам или к расплавам с не очень высокой ММ, когда межмакромолекулярные зацепления отсутствуют. В настоящей работе в отличие от работ [4, 5] предполагается не выпрямление макромолекул вследствие их растяжения за концы, а структурная перестройка всего расплава в ориентирующем механическом поле. При этом зацепления макромолекул, релаксируя и возникая в новых областях, создают пространственную топологию зацеплений, позволяющая трубкам, в которых заключены макромолекулы, выпрямляясь, установиться вдоль оси ориентации. Таким образом, можно сказать, что описанная выше ориентация расплава сводится к переводу его из изотропного в нематическое ЖК-состояние, но при этом структурными единицами следует считать не макромолекулы, а трубы, в которых они находятся.

Различие между описанными выше моделями ориентационной кристаллизации проявляется в экспериментах по получению фибриллярной

структурой посредством вытяжки полимера, находящегося в частично кристаллическом состоянии. В работе [6] было показано, что для образцов с не слишком высокой ММ удается достичь предельных значений степеней растяжения  $\lambda_m \sim 30 - 35$ . Что касается образцов с высокими значениями ММ ( $M \geq 10^6$ ), то достигаются лишь небольшие степени растяжения  $\lambda_m \sim 10$ . Очевидно, в первом случае значения ММ недостаточно высоки для создания в расплаве полимера трубок зацеплений. Поэтому процесс ориентационной кристаллизации протекает по механизму, описанному в работах [4, 5], т.е. с выпрямлением макромолекул, приводящим к микрофибриллярной структуре в результате перекристаллизации исходных ламелей с распусканием складок. В случае высоких ММ, когда применима модель рептации, квазисшивки, ограничивающие движение макромолекулы в ориентирующем механическом поле, не позволяют осуществить переход в микрофибриллярное состояние в результате перекристаллизации ламелей с распусканием складок, т.е. в этом случае описанный в работах [4, 5] механизм ориентационной кристаллизации не работает. Релаксация квазисшивки, согласно модели рептации [1], возможна лишь при диффузионном проползании всей цепи макромолекулы вдоль осевой линии трубы. При этом для полного обновления трубы зацеплений, макромолекула должна проdifфундировать на расстояние  $L$ , т.е. на длину осевой линии трубы, затратив на это время  $\tau^*$ .

Нетрудно понять, что в частично кристаллических образцах, находящихся во внешнем ориентирующем механическом поле,  $\tau^* \rightarrow \infty$ , так как всегда при заданном значении  $\lambda$  можно найти участок макромолекулы, включенный в стабильную кристаллическую матрицу и препятствующий диффузионному проползанию всей цепи макромолекулы. Но тогда квазисшивки ведут себя в ориентирующем поле подобно долгоживущим химическим сшивкам. Такой частично кристаллический образец будет вести себя в ориентирующем механическом поле так же, как и сшитый полимер со средним расстоянием между сшивками  $l_e \sim aN_e^{1/2}$ , поэтому максимально

возможная степень растяжения  $\lambda_m \sim N_e^{1/2}$ . Если учесть, что для гибкоцепных полимеров  $N_e \sim 100 - 300$  [7], то нетрудно понять, почему при одноактной вытяжке частично кристаллических образцов с высокими ММ удается достичь лишь небольших значений  $\lambda_m \sim 10$ . Из изложенного выше следует, что однократная ориентационная вытяжка частично кристаллических полимеров с высокими ММ, по-видимому, не может привести к описанной в настоящей работе термодинамически равновесной микрофибриллярной структуре.

В работе [6] было показано, что для частично кристаллических образцов именно с высокими значениями ММ не удается в процессе однократной вытяжки получить фибриллярную структуру с хорошими механическими свойствами. В то же время ориентированные кристаллические структуры, полученные из раствора со сверхвысокими ММ, обладают рекордными значениями прочности  $\approx 10$  ГПа и модуля  $\approx 200$  ГПа, сравнимые с теоретическими оценками [8]. Таким образом, можно предположить, что для полимеров с  $M > M_{kp}$  (наличие в расплаве трубок зацеплений) ориентационная кристаллизация протекает по механизму, предложенному в данной работе. В случае же  $M < M_{kp}$  (отсутствие в расплаве трубок зацеплений) ориентационная кристаллизация протекает по механизму, предложенному в работах [4, 5]. В этом случае конечное микрофибриллярное состояние достигается как ориентацией расплава, так и частично кристаллического образца. В случае же  $M > M_{kp}$  конечного микрофибриллярного состояния можно достичь лишь воздействием ориентирующего поля на расплав. При этом время воздействия ориентирующего поля должно быть больше  $\tau^*$ , чтобы в расплаве произошла структурная перестройка, описанная в настоящей работе.

Подчеркиваем, что описанная ситуация предполагает неизбежность зацеплений в расплаве и "одноактный" процесс. Ситуация, когда зацепления в расплаве удается предотвратить даже при высоких ММ, будет рассмотрена отдельно.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Gennes P.G. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. N. 2. P. 572.
2. Гаспарян К.А., Гаспарян Р.А., Мартынов М.А., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 6. С. 465.
3. Mandelkern L. // J. Appl. Phys. 1955. V. 26. P. 443.
4. Баранов В.Г. // Хим. волокна. 1977. № 3. С. 14.
5. Ельяшевич Г.К., Френкель С.Я. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980. С. 9.
6. Марухин В.А. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе. 1991.
7. Aharoni S.M. // Macromolecules. 1983. V. 16. N. 11. P. 1722.
8. Марухин В.А., Мясникова Л.П., Ценке Д., Хирте Р., Вегель П. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 3. С. 210.

# Effect of the Melt Structure on the Thermodynamics and Kinetics of Orientational Crystallization of a Flexible-Chain Polymer

R. A. Gasparyan\*, V. G. Baranov<sup>†</sup>, M. A. Martynov\*, and S. Ya. Frenkel<sup>\*\*</sup>

\*Institute of Machine Building, Polyustrovskii Pr. 14, St. Petersburg, 195108 Russia

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

**Abstract** – The crystallization of a uniaxially oriented melt of a flexible-chain polymer was studied. At a deformation exceeding the critical level, the oriented melt forms an equilibrium microfibrillar crystal structure upon solidification. The critical deformation value depends on the polymer MM and the average number of units between the neighboring chain entanglements in the melt. Analytical expressions are obtained for the degree of crystallinity as a function of geometric parameters that describe the final microfibrillar crystalline state and for the kinetics of isothermal crystallization of the oriented melt of the flexible-chain polymer. The obtained expression for the kinetics of orientational crystallization can be replaced, in principle, by a simplified Avraami equation. To this end, the exponent  $n$  in this equation must be assumed to decrease as the phase transformation comes to completion.