

УДК 541(64+127):532.78

ТЕРМОКИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1997 г. Р. А. Гаспарян*, 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 10.06.96 г.
Принята в печать 05.11.96 г.

Кристаллизация как линейных, так и содержащих структурные нерегулярности (сшивки, некристаллизующие области в статистических сополимерах или атактических гомополимерах, боковые цепи в разветвленных полимерах и т.п.) гибкоцепных полимеров обсуждена с единых термодинамических позиций. Получена система замкнутых термодинамических уравнений, в которую явным образом входят следующие параметры: конечная толщина кристаллита, конечная степень кристалличности и особенно большой период, наблюдаемый методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Полученные соотношения, включающие параметры конечного кристаллического равновесного состояния, хорошо согласуются с экспериментальными данными для типичных гибкоцепных полимеров при разумных значениях удельной торцевой энергии кристаллитов. Кинетическое уравнение для изотермической кристаллизации гибкоцепных полимеров, приведенное в настоящей работе, описывает экспериментальные изотермы не только на начальной стадии, но и в конце фазового перехода. В частности, удается объяснить экспериментально наблюдаемое веерообразное распределение изотерм относительно оси времени для полимеров, содержащих структурные нерегулярности.

Главной отличительной особенностью кристаллизации гибкоцепных полимеров является следующее: структурообразование в гибкоцепном полимере в отличие от процесса кристаллизации низкомолекулярных соединений сопровождается возникновением внутреннего корреляционного параметра $L(T)$, существование которого так же предопределено, как длина осей обычных кристаллических ячеек.

Необходимо отметить, что основным недостатком существующих теорий кристаллизации гибкоцепных полимеров [1–10], краткий обзор которых приводится ниже, является то, что ни одна из них явным образом не включает в себя параметр когерентности $L(T)$, равный по завершению кристаллического перехода большому периоду L^* . Именно этот недостаток инициировал появление настоящей работы, в которой при теоретическом описании процесса кристаллизации гибкоцепных полимеров будет учтена корреляционная длина $L(T)$.

При описании термодинамики кристаллизации полимеров часто используют [3–5] термодинамический потенциал (энергию Гиббса) образования кристаллита толщиной l и площадью поперечного сечения S

$$\Delta g_0 = 2\sigma_t S + c\sigma_b \sqrt{Sl} - \Delta h(1 - T/T_{\text{пл}}^0)Sl, \quad (1)$$

где σ_t , σ_b – удельные торцевая и боковая поверх-

ностные энергии; Δh , $T_{\text{пл}}^0$ – удельная энталпия и температура плавления идеального макроскопического кристалла; c – константа, определяемая формой кристаллита.

Выражение (1) пригодно скорее для описания низкомолекулярных соединений, аналогом структурной единицы которых является часть макромолекулы (звено или сегмент) полимера. В работах [6–10] показано, что для полимеров выражение (1) необходимо дополнить энтропийным слагаемым, обусловленным конформационным обеднением аморфной прослойки, валентно связанной с растущим кристаллитом. При нахождении выражения для изменения конформационной энтропии ΔS_e аморфной области, валентно связанной с кристаллитом, в работах [6, 7] с использованием методов статистической физики, рассчитываются вклады в ΔS_e , связанные со структурной дефектностью (проходные цепи, петлеобразные участки цепей) пограничного аморфного слоя. При этом используется расчет числа конформаций закрепленного участка цепи на основании различных моделей. Авторам этих работ удалось качественно объяснить основные закономерности, наблюдавшиеся при кристаллизации и плавлении линейных гибкоцепных полимеров. Однако фигурирующие в выражении для ΔS_e масштабные параметры, характеризующие структуру пограничного дефектного слоя (длина

проходных и петлеобразных участков цепей) сегодня не дают возможности количественно описать термодинамику конечного равновесного кристаллического состояния гибкоцепных полимеров. Следует также отметить, что в этих работах не учитываются вклады в ΔS_e факторов (наличие межмакромолекулярных зацеплений, конечно́сть размера макромолекул), определяющих реальное строение полимера. В работах [8–10] при нахождении ΔS_e используется модель одномакромолекулярного приближения, т.е. при закрепленных концах макромолекулы рассчитываются конформационные изменения, возникающие в процессе складчатой кристаллизации части макромолекулы. Однако уже отправной постулат о закрепленности одного или двух концов цепи и автоматически связанная с ним модель одномакромолекулярного приближения применима в лучшем случае к описанию процесса кристаллизации раствора, а не расплава, и скорее всего опасно отдалена от истинного положения вещей. Возможно, как раз с этим связаны неудачные попытки поспешного внедрения принципов ориентационной кристаллизации в технологию химических волокон.

Кроме термодинамического метода для определения температурной зависимости толщины кристаллита был использован и кинетический подход. Согласно кинетической теории, образование складки происходит через образование первичного кристаллического зародыша. При этом длину складки определяет критическая толщина кристаллического зародыша, отвечающая состоянию с минимальной гиббсовской энергией, т.е. определяемая из условия $(\partial \Delta g_0 / \partial S)_{S//>1} = 0$. Рост кристалла происходит за счет присоединения молекул к растущей поверхности. На завершенных гранях роста может протекать вторичное зародышеобразование с образованием новой плоскости складывания. Подробное описание кинетической теории кристаллизации дано в монографии [3, гл. 6].

Необходимо отметить, что хотя как кинетическая, так и термодинамическая теории более или менее правильно описывают температурную зависимость толщины ламеллярных кристаллитов, однако в этих теориях, как указывалось выше, отсутствует корреляционный параметр L . Поэтому они не могут быть использованы для полного описания конечного кристаллического состояния гибкоцепного полимера.

Настоящая работа посвящена замкнутой термодинамической теории, позволяющей количественно определить параметры конечного равновесного кристаллического состояния (l_k – конечная толщина кристаллита, α_k – конечная степень кристалличности, L^* – большой период) в зависимости от температуры изотермической кристал-

лизации и свойств изучаемого полимера. При нахождении ΔS_e нами используется не статистический, а не зависящий от тонкости структуры пограничного дефектного слоя термодинамический подход. Это позволяет описать конечное равновесное кристаллическое состояние как линейных гибкоцепных полимеров, так и полимеров, содержащих структурные нерегулярности (ПССН) (шивки, некристаллизующиеся области в атактических гомополимерах и статистических сополимерах, боковые цепи в разветвленных полимерах и т.п.) с единых термодинамических позиций. В данной работе также будет получено соотношение, объясняющее кинетику изотермической кристаллизации как линейных гибкоцепных полимеров, так и ПССН.

Кристаллизация жесткоцепных полимеров с обновленных позиций будет рассмотрена отдельно.

Термодинамическая модель кристаллического состояния в линейных гибкоцепных полимерах

В процессе зарождения и дальнейшего роста кристаллита прилегающая к нему аморфная прослойка, из-за цепочечного строения макромолекул оказавшись валентно связанной с кристаллитом, будет подвергаться конформационным изменениям. В свою очередь конформационные изменения, протекающие в аморфной прослойке, будут влиять на растущий кристаллит. Таким образом, в области, которая в процессе кристаллизации будет включать в себя кристаллит и валентно связанную с ним аморфную прослойку, именуем в дальнейшем микрообластью, в результате существования обратной связи возможен обмен потоками конформационной энтропии. Тогда кристаллит и прилегающая к нему аморфная прослойка не могут быть, каждая в отдельности, рассмотрены как термодинамически замкнутые системы. С другой стороны, в приближении отсутствия обратной связи между микрообластями можно рассматривать их с термодинамических позиций как замкнутые системы. Необходимо отметить, что микрообласти содержат достаточно большое число сегментов макромолекулы, чтобы их можно было рассматривать как макроскопические системы и применять методы статистической физики и термодинамики.

Так как размер микрообласти L вдоль оси с оказывается ограниченным, при записи выражения для термодинамического потенциала Δg образования кристаллита в микрообласти необходимо учесть, согласно закономерностям термодинамики малых систем [11], что пограничный вклад, обусловленный конформационными изменениями аморфных участков, валентно связанных с кристаллитом и препятствующих его росту, оказывается существенным. В связи с этим

термодинамический потенциал образования кристаллита в микрообласти представим в виде

$$\Delta g = \Delta g_0 - T\Delta S_e \quad (2)$$

При нахождении выражения для изменения конформационной энтропии аморфной части микрообласти ΔS_e в процессе кристаллизации будем исходить из концепции фазового дуализма [12], согласно которому каждый сегмент макромолекулы полимерного расплава рассматривается как термодинамически двойственная частица, проявляющая одновременно свойства газа (конформационная энтропия) и жидкости (плотность сегментов в расплаве). Необходимо отметить, что существует "второй" дуализм, связанный с первым: "большая" полимерная система состоит из малых, и их свойства в некоторых ситуациях вдруг начинают доминировать [13]. Рассмотрим участок макромолекулы, находящийся в микрообласти. Допустим n из N_i сегментов данного участка макромолекулы в процессе образования кристаллита перейдут в кристаллическое состояние. Возникшее при этом процессе изменение конформационной энтропии в расчете на один из оставшихся $N_i - n$ сегментов аморфной части данного участка макромолекулы, граничащей с кристаллитом, равно

$$\Delta S_{ei} = -1.5kn/(N_i - n) \quad (3)$$

(k – постоянная Больцмана). Для определения полного изменения конформационной энтропии всей аморфной области, прилегающей к кристаллиту, необходимо выражение (3) просуммировать по всем i -участкам макромолекул и усреднить по сегментальному пограничному слою. В результате получим

$$\Delta S_e = -1.5k(\varepsilon S/a)[l/(L-l)], \quad (4)$$

где a – эффективная площадь поперечного сечения сегмента; ε – относительное число аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом и конформационно препятствующих его росту.

При получении выражения (4) мы не учли наличие в расплаве (для полимеров высокой ММ) межмакромолекулярных зацеплений. Нетрудно понять, что в процессе кристаллизации эти зацепления, покинув область образования кристаллита, должны перейти в межкристаллитное пространство. Скапливаясь в аморфной прослойке, они как бы уменьшают толщину области, подвергающейся конформационным изменениям в $v = 1 + l^*/l_e$ (l^* – критическая толщина кристаллического зародыша; l_e – среднее расстояние между зацеплениями) раз. Тогда вместо выражения (4) мы приходим к соотношению

$$\Delta S_e = -1.5k(\varepsilon v S/a)[l/(L-l)] \quad (5)$$

Таким образом, термодинамический потенциал образования кристаллита в микрообласти после подстановки формулы (5) в соотношение (2) с учетом выражения (1) примет вид [14]

$$\begin{aligned} \Delta g = & 2\sigma_t S + c\sigma_6 \sqrt{S}l - \\ & - \Delta h(1 - T/T_{pl}^0)Sl + \frac{3kT\varepsilon v}{2a} \frac{Sl}{(L-l)} \end{aligned} \quad (6)$$

Для полноты термодинамического описания частично кристаллического состояния полимера нам необходимо записать также выражение для удельного термодинамического потенциала ΔG . При нахождении выражения для Δg мы предполагали отсутствие обратной связи между микрообластями. Однако нам необходимо учесть, что цепочечное строение макромолекул приводит к когерентной пространственной связности кристаллитов. Тогда термодинамическая замкнутость микрообластей и аддитивность термодинамических функций позволяет записать выражение для удельного термодинамического потенциала ΔG образования частично кристаллического состояния в линейных гибкоцепных полимерах, в виде

$$\Delta G = N\Delta g = (1/LS)\Delta g \quad (7)$$

(N – концентрация микрообластей).

Термодинамические соотношения, описывающие конечное равновесное кристаллическое состояние гибкоцепных полимеров

Для нахождения параметров, описывающих конечное кристаллическое состояние гибкоцепного полимера, будем исходить из условий экстремума термодинамического потенциала

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

Подставляя выражение (6) в условия (8), приходим к системе уравнений

$$\begin{aligned} c\sigma_6/\sqrt{S} - \Delta h\Delta T/T_{pl}^0 + \sigma_0 L/(L-l)^2 &= 0 \\ 2\sigma_t + c\sigma_6 l/2\sqrt{S} - \Delta h\Delta T l/T_{pl}^0 + \sigma_0 l/(L-l) &= 0, \end{aligned} \quad (9)$$

где

$$\sigma_0 = 3k\varepsilon v T/2a \quad (10)$$

Из системы (9) нетрудно получить соотношение

$$2\sigma_t - c\sigma_6 l/2\sqrt{S} - \sigma_0 [l/(L-l)]^2 = 0, \quad (11)$$

описывающее линию равновесного кристаллического перехода в плоскости (S, l) . В дальнейшем будем предполагать, что изотермическая кристаллизация протекает при не слишком больших степенях переохлаждения $\Delta T = T_{pl}^0 - T_k$, так что

кристаллиты принимают форму ламелей, для которых выполнимо условие $\sqrt{S_k}/l_k \gg 1$ (S_k – конечная площадь поперечного сечения ламели). В этом случае соотношение (11) позволяет определить конечную толщину кристаллита при заданной температуре изотермической кристаллизации

$$2\sigma_t - \sigma_0 [l_k/(L - l_k)]^2 = 0 \quad (12)$$

Для определения величины l_k , согласно выражению (12), необходимо знать величину L , т.е. толщину микрообласти. Согласно принципам термодинамики, можно допустить, что существует равновесная толщина L^* микрообласти, приводящая в конце процесса равновесной кристаллизации к минимуму ΔG . Тогда большой период L^* определится из условия

$$(\partial \Delta G / \partial L)_{l_k, \sqrt{S_k} / l_k \gg 1} = 0 \quad (13)$$

Подставляя выражение (7) с учетом формулы (6) в условие (13), получим

$$2\sigma_t - \Delta h \Delta T / T_{pl}^0 + \sigma_0 l_k (2L - l_k) / (L - l_k)^2 = 0 \quad (14)$$

Соотношения (14) и (12), в которых под L следует, естественно, понимать равновесную толщину микрообласти, позволяют определить зависимости конечной толщины кристаллита l_k и большого периода L от T_k и свойств данного полимера. К тому же при выполнении условия $\sqrt{S_k}/l_k \gg 1$ конечную степень кристалличности полимера можно ввести как $\alpha_k = l_k/L^*$. Тогда, используя определение $\alpha_k = l_k/L^*$ и уравнения (12) и (14), приходим к выражениям для конечной толщины кристаллита

$$l_k = 4\sigma_t T_{pl}^0 / \alpha_k \Delta h \Delta T, \quad (15)$$

большого периода

$$L^* = 4\sigma_t T_{pl}^0 / \alpha_k^2 \Delta h \Delta T \quad (16)$$

и конечной степени кристалличности

$$\alpha_k = 1 / \left[1 + \sqrt{\frac{3k\epsilon v T}{4\sigma_t a}} \right], \quad (17)$$

описывающих конечное кристаллическое состояние изучаемого линейного гибкоцепного полимера. Анализ соотношений (15) и (16) позволяет понять, почему при помощи выражения для критической толщины [4, 5]

$$l_0^* = 4\sigma_t T_{pl}^0 / \Delta h \Delta T \quad (18)$$

полученного из, в принципе, неверного для полимеров термодинамического потенциала (1), удается объяснить наблюдаемые в эксперименте за-

висимости l_k и(или) L^* от T_k . Кроме того, становится понятной причина завышенных значений σ_t для хорошего согласия соотношения (18) с экспериментальными данными $l_k(T_k)$.

Влияние ММ на кристаллизацию полимеров

До сих пор мы не учитывали, что макромолекулы в расплаве полимера имеют конечную величину. Отметим, что существует очень важное утверждение, высказанное Флори, согласно которому отдельная полимерная цепь в расплаве гибкоцепного полимера принимает конформацию идеального гауссова клубка с размером $R \sim bN^{1/2}$ (N – число звеньев в цепи, b – длина звена). Теорема Флори подтверждается результатами прямых измерений размеров дейтерированых цепей в расплаве гибкоцепного полимера методом малоуглового рассеяния нейтронов, причем в процессе кристаллизации R (напомним, что R есть среднеквадратичное расстояние между концами цепи) остается практически неизменным в очень широком диапазоне ММ [15, с. 279]. Очевидно, что размер макромолекулы будет влиять на процесс кристаллизации и, следовательно, должен быть включен в выражение для термодинамического потенциала образования кристаллита. Когда толщина микрообласти L оказывается того же порядка, что и размер клубка R макромолекулы, согласно теореме Флори, с большой вероятностью возникают дефекты, описанные в работе [7], т.е. когда макромолекула, выходящая из кристаллита, снова входит в него, образуя петлю в аморфной прослойке. Тогда основной вклад в ΔS_e будут вносить эти петлеобразные участки цепей, которые прекратят как рост кристаллита, так и процесс кристаллизации. Анализ работы [7] позволяет записать зависимость термодинамического потенциала образования кристаллита в "микрообласти" от размера клубка R макромолекулы полимерного расплава [16]

$$\Delta g = 2\sigma_t S + c\sigma_6 \sqrt{S}l - \Delta h(1 - T/T_{pl}^0)Sl + \frac{3kT\epsilon v}{2a} \frac{Sl}{(1 - L/R)(L - l)} \quad (19)$$

Далее, подставляя выражение (19) в условия экстремума (8), получим

$$c\sigma_6 / \sqrt{S} - \Delta h \Delta T / T_{pl}^0 + \sigma_0 L / [(1 - L/R)(L - l)^2] = 0$$

$$2\sigma_t + c\sigma_6 l / 2\sqrt{S} - \Delta h \Delta T l / T_{pl}^0 + \quad (20)$$

$$+ \sigma_0 l / [(1 - L/R)(L - l)] = 0$$

Система уравнений (20) приводит к соотношению

$$2\sigma_t + c\sigma_6 l / 2\sqrt{S} - \sigma_0 l^2 / [(1 - L/R)(L - l)^2] = 0, \quad (21)$$

описывающему линию равновесного кристаллического перехода в плоскости (S , l). Из выражения (21) следует, что масштабные параметры конечного равновесного кристаллического состояния связаны соотношением

$$2\sigma_t + c\sigma_0 l_k / 2\sqrt{S_k} - \sigma_0 l_k^2 / [(1 - L^*/R)(L^* - l_k)^2] = 0, \quad (21')$$

которое позволяет в предположении $\sqrt{S_k}/l_k \gg 1$ определить конечную толщину кристаллита из уравнения

$$2\sigma_t - \sigma_0 l_k^2 / [(1 - L^*/R)(L - l_k)^2] = 0 \quad (22)$$

При этом равновесную толщину L^* микрообласти определим из условия минимума ΔG . Подставляя выражение (7) с учетом формулы (19) в условие минимума (13), получим

$$2\sigma_t - \Delta h \Delta T l_k / T_{pl}^0 + \frac{\sigma_0 l_k}{(1 - L^*/R)(L^* - l_k)} \left[\frac{2L^* - l_k}{L^* - l_k} - \frac{L^*}{R - L^*} \right] = 0 \quad (23)$$

Вводя степень кристалличности как $\alpha_k = l_k/L^*$, соотношения (22) и (23) после простых преобразований можно привести к виду

$$2\sigma_t - \sigma_0 \alpha_k^2 / [(1 - L^*/R)(1 - \alpha_k)^2] = 0 \quad (22')$$

$$4\sigma_t / \alpha_k [1 + \beta(R)] - \Delta h \Delta T l_k / T_{pl}^0 = 0 \quad (23')$$

Здесь выражение (23), верное лишь в области температур $T \leq T_{co}$ (T_{co} – максимальная температура, при которой еще возможно образование кристаллического состояния в полимере с заданным размером клубка R), было заменено выражением (23'), имеющим аналитическое решение и в области $T_{co} \leq T \leq T_{pl}^0$. При этом численный анализ показывает, что в области $T \leq T_{co}$ соотношение (23') является хорошей аппроксимацией (ошибка не превышает 10%) выражения (23) в предположении $\beta(R) = L^*/R$. Решение уравнений (22') и (23') методом итераций приводит к следующим соотношениям для большого периода

$$L^* = l_k^* / [\alpha_k^2 (1 + l_k^* / \alpha_k^2 R)] \quad (24)$$

конечной толщины кристаллита

$$l_k = l_k^* / [\alpha_k (1 + l_k^* / \alpha_k^2 R)] \quad (25)$$

и конечной степени кристалличности

$$\alpha_k = 1 / \left[1 + \sqrt{\frac{3k\epsilon vT}{4\sigma_t a (1 - l_k^* / 2\alpha_k^2 R)}} \right], \quad (26)$$

где l_k^* определяется выражением (18).

По традиции мы здесь должны провести сравнение с результатами предшествующих теорий кристаллизации. Точнее, ввиду отсутствия, как указывалось выше, в предшествующих теориях корреляционного параметра $L(T)$, необходимо провести сравнение лишь для конечной толщины l_k ламеллярного кристаллита. Но прежде остановимся на предельных случаях. Для полимеров высокой ММ, когда можно считать $R \rightarrow \infty$ выражения для параметров l_k и L^* принимают следующий вид: $l_k = l_k^* / \alpha_k$; $L^* = l_k^* / \alpha_k^2$, где степень кристалличности определяется соотношением (17). Из выражения (17) следует, что при сколь угодно малом, но отличном от нуля значении ϵ степень кристалличности $\alpha_k < 1$ и, следовательно, полимерная система не может претерпеть термодинамически выгодный переход к глобальному минимуму. При $\epsilon = 0$ зависимость $\alpha_k(T)$ принимает вид единичной ступеньки, обращающейся при T_{pl}^0 скачком в нуль. В этом случае полимерной системе предоставлена возможность в процессе кристаллизации осуществить термодинамически выгодный переход при температуре T_{pl}^0 к глобальному минимуму с бесконечными размерами кристалла. Таким образом, для полимерной системы ϵ является важным внутренним термодинамическим параметром, характеризующим степень обратной конформационно-энтропийной связи. Поэтому T_{pl}^0 есть температура, при которой корреляционная длина $L(T)$ конформационно-энтропийной связи в изучаемой полимерной системе обращается в бесконечность.

Теперь можно перейти к сравнению с экспериментом и с результатами предшествующих теорий кристаллизации гибкоцепных полимеров. Анализ предшествующих как термодинамических, так и кинетических теорий кристаллизации позволяет записать выражение для толщины ламеллярного кристаллита в виде $l_k = \beta(T) l_k^*$; при этом параметр $\beta(T)$ является плавной и нерасходящейся (на это обстоятельство следует обратить особое внимание) функцией в области температур кристаллизации $T \leq T_{pl}^0$. Температурная зависимость толщины ламеллярного кристаллита гибкоцепного полимера высокой ММ, согласно соотношению (7), такова: $l_k = l_k^* / \alpha_k$; степень кристалличности α_k при температуре $T_{co}(R) < T_{pl}^0$,

как видно из соотношения (26), обращается в нуль. Иными словами, для изучаемого гибкоцепного полимера заданной ММ существует максимально возможная температура $T_{\text{co}}(R)$, при которой еще возможно возникновение микродвухфазного кристаллического состояния. Очевидно, что наиболее сильные отличия в температурных зависимостях толщины ламельярных кристаллитов, полученных в настоящей работе по сравнению с предшествующими теориями кристаллизации, будут наблюдаться в окрестности $T_{\text{co}}(R)$. По-видимому, с этим и связана причина завышенных значений для удельной торцевой энергии σ_t и неоднозначности для величины $T_{\text{пл}}^0$ при попытке объяснить экспериментальные зависимости $l_k(T)$ с помощью предшествующих теорий кристаллизации.

На рис. 1 представлены теоретические зависимости большого периода L^* и конечной толщины l_k кристаллита от температуры изотермической кристаллизации для ПЭ, построенные согласно соотношением (24) и (25) в предположении $T_{\text{пл}}^0 = 415 \text{ K}$; $a = 0.19 \text{ nm}^2$; $\Delta h = 2.8 \times 10^8 \text{ Дж/m}^3$; $\varepsilon = 0.4$; $l_e = 15 \text{ nm}$; $R = 50 \text{ nm}$. Там же приведены экспериментальные данные для ПЭ [4]. Как видно, наблюдается хорошее согласие теории с экспериментом при разумных значениях для $T_{\text{пл}}^0$ и удельной торцевой энергии σ_t .

На рис. 2 представлены температурные зависимости степени кристалличности α_k при различных размерах клубков макромолекулы ПЭ. Кривые проведены, согласно соотношению (26), при тех же значениях для термодинамических параметров, что и выше (рис. 1). Видно, что соотношение (26) хорошо объясняет экспериментальные зависимости степени кристалличности как от температуры изотермической кристаллизации, так и от ММ (напомним, что $R \sim M^{1/2}$). В частности, для ПЭ с размером клубка макромолекулы $R = 50 \text{ nm}$ необходимая степень переохлаждения $\Delta T_c = T_{\text{пл}}^0 - T_{\text{co}}$, согласно соотношению (26), составляет порядка 9 K, что хорошо соответствует экспериментально наблюдаемой величине $\Delta T_c = 8-10 \text{ K}$ [17].

Кристаллизация полимеров, содержащих структурные нерегулярности

Наличие в расплаве полимера статистических структурных нерегулярностей (сшивок, некристаллизующихся по различным причинам областей или боковых цепей в разветвленных полимерах) приводит к тому, что при кристаллизации возникает некристаллизующиеся области, средний размер которых обозначим как r , статистически разбросанные по всему объему полимера.

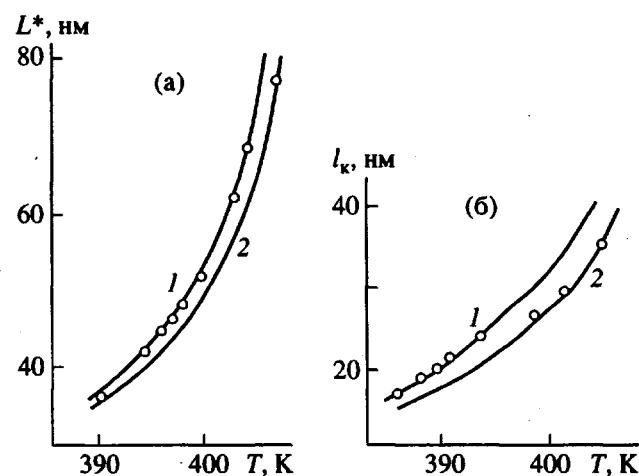


Рис. 1. Зависимость большого периода (а) и конечной толщины кристаллита ПЭ (б) от температуры изотермической кристаллизации. Кривые проведены, согласно выражениям (24) и (25) соответственно, в предположении $\sigma_t = 36$ (1) и 30 мДж/м^2 (2). Экспериментальные данные взяты из работы [4].

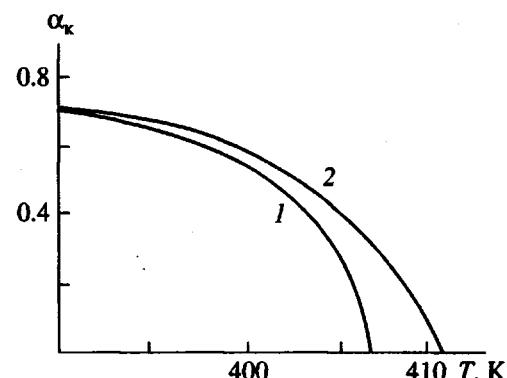


Рис. 2. Температурная зависимость конечной степени кристалличности ПЭ. Кривые проведены, согласно соотношению (26), в предположении $R = 50$ (1) и 100 nm (2).

Необходимо отметить, что при рассмотрении кристаллизации сшитых полимеров следует особое внимание обратить на условия, предшествующие образованию поперечных связей в системе. В настоящей работе будут рассматриваться статистически сшитые полимеры, образованные из изотропных статистически свернутых (гауссовых) цепей, при температуре и объеме полимерного расплава, которые были в момент сшивки.

Очевидно, что как r , так и среднее расстояние между ближайшими нерегулярностями R_c (заметим, что $R_c \sim N_c^{-1/3}$, где N_c – концентрация некристаллизующихся областей в полимере) будут влиять на процесс кристаллизации. По-видимому,

можно предположить, что зародышеобразование и последующая кристаллизация будут протекать в ограниченных областях с линейным размером $R^* = R_c - r$. Данное предположение согласуется с расширением рефлексов от различных кристаллических плоскостей с ростом концентрации, наблюдавшихся при изучении кристаллического состояния статистически сшитых полимеров методом дифракции рентгеновских лучей под большими углами [4]. Тогда масштабным фактором, ограничивающим размер микрообласти L в ПССН, можно считать величину R^* . При этом эффект подавления кристаллизации при сравнении размера "микрообласти" L с величиной R^* по-добен соответствующему эффекту, возникающему при кристаллизации линейных гибкоцепных полимеров конечной ММ, рассмотренному в предыдущем разделе. Поэтому основные выкладки, приведенные выше, вполне пригодны для термодинамического описания кристаллизации ПССН; при этом необходимо произвести замену R на R^* . Отметим, что соотношения (24)–(26), описывающие конечное равновесное кристаллическое состояние гибкоцепного полимера, получены в предположении $\sqrt{S_k}/l_k \gg 1$. Хотя в рассматриваемой модели кристаллизации нет явных причин, ограничивающих рост кристаллита поперек оси цепи, однако для полимеров со структурными нерегулярностями следует полагать, что $\sqrt{S_k}$ является ограниченной величиной и равной R_c (здесь мы используем аналогию, наблюдавшуюся при кристаллизации низкомолекулярных соединений, содержащих дефекты, такие, как границы зерен). В дальнейшем будем предполагать, что степень переохлаждения ΔT и концентрация N_c нерегулярностей таковы, чтобы выполнялось допущение $(\sigma_b l_k / \sigma_t \sqrt{S_k}) \sim (\sqrt{S^*} / R_c) \ll 1$, позволяющее пре-небречь слагаемым $(\sigma_b l_k / \sqrt{S_k})$ и, следовательно, после замены в соотношениях (24)–(26) R на $R_c - r$, применить их к описанию кристаллизации исследуемых полимеров. Кроме того, необходимо в этих полученных соотношениях вместо α_k использовать обозначение $\alpha_0 = l_k / L^*$, так как конечная степень кристалличности полимеров, содержащих структурные нерегулярности, несколько отличается от величины l_k / L^* .

Степень кристалличности α_k нетрудно связать с величиной α_0 . В самом деле $\alpha_k = N l_k S_k = N L^* S_k \alpha_0 = (1 - N_c r^3) \alpha_0 (N_c r^3 - \text{доля объема полимера не подвергающаяся кристаллизации})$. Тогда, например, для статистически сшитых полимеров при условии, что сшитые звенья не могут входить в кристаллическую решетку, соотношение, связывающее степень кристалличности α_k с концентрацией

N_c сшивок, согласно выражению (26), будет иметь вид

$$\alpha_k = \frac{1 - N_c(qA)^3}{1 + \sqrt{\frac{3k\epsilon T(1 - 2qAN_c^{1/3})}{4\sigma_t a(1 - 2qAN_c^{1/3} - l_0^* N_c^{1/3} / \alpha_0^2)}}}. \quad (27)$$

При этом мы полагали, что $r = 2qA$ [18] (A – кунновская длина сегмента макромолекулы, q – численный коэффициент порядка единицы). Следует отметить, что формула (27) получена при выполнении условия $(\sigma_b l_k / \sigma_t S_k) \ll 1$ и, следовательно, применима лишь к сеткам, содержащим не слишком высокие концентрации сшивок.

Кинетика кристаллизации гибкоцепных полимеров

В предыдущих разделах полученные функциональные зависимости термодинамических потенциалов Δg и ΔG от величины L позволили нам в отличие от предшествующих теорий получить аналитические соотношения для параметров (l_k, L^*, α_k) , описывающих конечное кристаллическое состояние изучаемого гибкоцепного полимера при заданной температуре изотермической кристаллизации. При этом, разумеется, мы не только не интересовались деталями самого процесса кристаллического перехода, но и не рассматривали влияние вязкости расплава на морфологию и топологию структурообразования в полимерах¹.

Поэтому полученные соотношения для l_k и α_k являются предельно возможными для изучаемого полимера в статистически идеализированном варианте при заданной температуре изотермической кристаллизации. Однако, если считать, что траектория кристаллического перехода протекает вдоль линии $l(S)$ фазового равновесия (формулы (11) и (21)), то стремление толщины кристаллита к своему конечному значению l_k будет определяться диффузионным ростом поперечного сечения S кристаллита. Тогда, используя уравнение типа Фокера–Планка [19], описывающее диффузионный рост поперечного сечения S кристаллита, совместно с линией $l(S)$ фазового равновесия можно учесть влияние вязкости полимерного расплава как на кинетику объемного роста кристаллита в микрообласти, так и на параметры l_k и S_k , определяющие морфологию кристаллитов.

¹ Кроме того, мы пренебрегали статистическими распределениями длин цепей (ММР), мгновенными распределениями конформаций и некоторыми другими. Их можно учесть, но некоторая громоздкость формул может заслонить физический смысл полученных нами основных выражений.

При описании кинетики перехода объемной доли x в кристаллическую фазу к моменту времени t используется уравнение [4, 5]

$$\ln \frac{1}{1-x/\alpha_k} = \frac{\rho_k}{\alpha_k \rho_a} \int_0^t V(t, \tau) \dot{N}(\tau) d\tau, \quad (28)$$

где $N(\tau)$ – частота нуклеации на единицу еще не перешедшего в кристаллическую фазу объема; $V(t, \tau)$ – соответствующий моменту времени t объем растущего кристаллического центра, который возник в момент $\tau \leq t$; ρ_k и ρ_a – плотности кристаллической и аморфной фаз вещества. При выводе соотношения (28) принималось во внимание взаимное подавление роста соседних центров. Поэтому оно пригодно для описания кинетики фазовых переходов не только низкомолекулярных соединений, но и полимеров, так как учитывает невозможность достижения 100%-ной степени кристалличности. При этом, естественно, необходимо знать законы зарождения $N(t)$ и роста $V(t, \tau)$ новой фазы в расплаве полимера. Упрощающие предположения относительно $N(t)$ и $V(t, \tau)$, а именно гомогенная нуклеация и n -мерный линейный рост, обычно пригодные для низкомолекулярных соединений, приводят к уравнению Аврами, которое широко используется в литературе [4, 5] для описания кинетики изотермической кристаллизации полимеров

$$\ln [1/(1-x/\alpha_k)] = (1/\alpha_k) k_n t^{n+1} \quad (29)$$

При обработке экспериментальных данных по кинетике изотермической кристаллизации гибкоцепных полимеров с помощью уравнения Аврами (29) возникают неоднозначности в морфологической интерпретации получаемых значений показателя n . В работе [20] подробно исследовался вопрос об экспериментальных способах наблюдения кинетики кристаллизации и влиянии способа наблюдения на величину показателя n в уравнении Аврами. Однако независимо от способа экспериментального наблюдения, для хорошего согласия уравнения Аврами с экспериментом необходимо предположить, что показатель n должен уменьшаться по мере завершенности фазового перехода.

Приближение линейности роста кристаллита в поперечном направлении $\sqrt{S} = q_s(t - \tau)$, приводящее к бесконечному росту поперечного размера кристаллита, не может быть использовано для ПССН. Как указывалось выше, поперечный размер кристаллита в этих полимерах является ограниченной величиной, и следует считать $\sqrt{S} = R_c$. Даже для линейных гибкоцепных полимеров S_k окажется конечной величиной по кинетическим причинам. В самом деле, вязкость расплава и релаксация макромолекулярных зацеплений в меж-

кристаллитную аморфную прослойку, контролирующих рост кристаллита в поперечном направлении в линейных гибкоцепных полимерах, приведут к ограничению линейного размера кристаллита в радиальном направлении. Поэтому для полимеров мы будем использовать приближение

$$\sqrt{S} = \sqrt{S_k} \{1 - \exp[-(t - \tau)/\tau_s]\} \quad (30)$$

Параметр τ_s связан со скоростью начального линейного роста q_s в поперечном направлении соотношением $\tau_s = \sqrt{S_k}/q_s$. Величина τ_s зависит от вязкости расплава, и ее функциональная зависимость может быть определена из соответствующего уравнения типа Фокера–Планка, описывающего диффузионный рост поперечного сечения кристаллита в гибкоцепном полимере при заданной температуре изотермической кристаллизации.

При нахождении объемного роста $V(t, \tau)$ кристаллита будем считать, что фазовая траектория кристаллического перехода в гибкоцепных полимерах протекает вдоль линии фазового равновесия в плоскости (S, l) . Соотношения (21) и (21') после несложных преобразований позволяют получить

$$l = l_k \frac{\sqrt{S}[4\sigma_\tau + (c\sigma_6 f l_k / \sqrt{S_k})]}{c\sigma_6 f l_k + 4\sigma_\tau \sqrt{S}}, \quad (31)$$

где

$$f(\alpha, \alpha_k) = \frac{\alpha_k(1-\alpha)^2}{\alpha_k(1-\alpha) + \alpha(1-\alpha_k)}, \quad \alpha = l/L^* \quad (32)$$

Тогда выражение, описывающее объемный рост кристаллитов гибкоцепных полимеров, согласно формулам (31) и (32), примет вид

$$v(t, \tau) = S_k(1+\gamma)l_k \frac{\{1 - \exp[-(t - \tau)/\tau_s]\}^3}{\gamma + 1 - \exp[-(t - \tau)/\tau_s]}, \quad (33)$$

где

$$\gamma = \frac{c\sigma_6 l_k}{4\sigma_\tau \sqrt{S_k}} f(\alpha, \alpha_k) \quad (34)$$

Заметим, что $f(\alpha, \alpha_k)$ является слабой функцией от τ , и в дальнейших выкладках будем считать ее постоянной. Тогда, подставляя выражение (33) в соотношение (28) и интегрируя по τ , получим уравнение кинетики изотермической кристаллизации

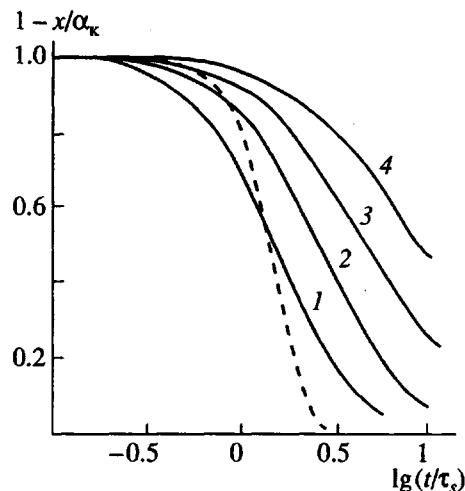


Рис. 3. Зависимость $1 - x/\alpha_k$ от $\lg(t/\tau_s)$ для гибкоцепных полимеров, содержащих структурные нерегулярности. Пояснения в тексте.

гибкоцепных полимеров

$$\ln(1 - x/\alpha_k) = ANR_c^3 \times \left[\ln(1 - \theta) + (1 - \gamma^2)\theta - (1 + \gamma)\frac{\theta^2}{2} + \gamma^3 \ln\left(1 + \frac{\theta}{\gamma}\right) \right], \quad (35)$$

где

$$\theta = 1 - \exp(-t/\tau_s) \quad (36)$$

На завершающей стадии кристаллизации при выполнении условия $\theta \leq 1$, что равносильно $t \geq \tau_s$, кинетика кристаллизации гибкоцепных полимеров, согласно уравнениям (35) и (36), может быть представлена так:

$$1 - x/\alpha_k = \exp(-t/\tau_k), \quad (37)$$

$$\tau_k = \rho_a \alpha_k / \rho_k N R_c l_k$$

Соотношения (35) и (37) будут описывать кинетику кристаллизации ПССН, если в них, вместо S_k , использовать величину R_c^2 . Тогда как множитель перед квадратными скобками в соотношении (35) $ANR_c^3 = (\rho_k l_k / \alpha_k \rho_a q_s) N R_c^3$, так и временной параметр $\tau_k = (\alpha_k \rho_a / \rho_k l_k N R_c^2)$ будут зависеть не только от температуры изотермической кристаллизации, но и от концентрации нерегулярностей (напомним $R_c \sim N_c^{-1/3}$).

На рис. 3 приведены изотермы кристаллизации сплошных полимеров в зависимости от $\lg(t/\tau_s)$, построенные согласно соотношению (35). Штриховая кривая проведена, согласно упрощенному выражению (29) с $n = 2$, которое

вытекает из соотношения (35) в предположении $\gamma \ll \theta \ll 1$. При этом множитель ANR_c^3 выбран таким образом, чтобы $\tau_s = \tau_{0,2}$. Кривая 1 построена согласно соотношению (35) с тем же значением множителя ANR_c^3 . Кривые 2–4 соответствуют соотношению (35) с множителем ANR_c^3 , уменьшенном по сравнению с кривой 1 в 2, 4, 8 раз. При повышении температуры кристаллизации или концентрации сплошок множитель ANR_c^3 уменьшается, и, как видно из рис. 4, переход замедляется, изотермы веерообразно распределяются относительно оси времени. “Веерообразное” изменение формы изотерм, приведенных на рис. 4, при повышении концентрации сплошок или температуры кристаллизации характерно для кристаллизации полимеров, содержащих структурные нерегулярности (см., например, работу [4]).

В заключение заметим, что авторы не пытались совершить “революцию” в теории кристаллизации полимеров, а преследовали более скромную цель: введя в рассмотрение все параметры статистической термодинамики и уточнив часть параметров (те, которые в этом нуждались) применительно к гибкоцепным полимерам, “подготовить трамплин” для атаки данных проблем уже с позиций современной нелинейной динамики, со всеми ее множественными формализмами – такими, как теория диссипативных структур, теория катастроф, синергетики и т.д.

При написании этой работы один из авторов (С.Ф.) в ряде случаев использовал некоторые заключения, полученные при выполнении серии работ по нелинейной динамике полимеров, поддержанной Международным научным фондом (гранты NTA 000 и NTA 300).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keller A., Nikosaka M., Rastogi S., Toda A., Barham P.J., Goldbeck-Wood G. // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. P. 2579.
2. Crystallization of Polymers / Ed. by Dosierte M. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Press, 1993.
3. Вундерлих В. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2.
4. Джайл Ф.Х. Полимерные монокристаллы / Л.: Химия, 1968.
5. Мандельберг Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л.: Изд-во иностр. лит., 1966.
6. Фишер Е. // Физическая химия полимеров за рубежом. М.: Мир, 1970, С. 9.
7. Бороховский В.А., Гаспарян К.А., Мирзоев Р.Г., Баранов В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2406.
8. Баранов В.Г. // Хим. волокна. 1977. № 3. С. 14.

9. Ельяшевич Г.К., Френкель С.Я. // Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. М.: Химия, 1980. С. 9.
10. Vladovskaja S.G., Baranov V.G. // Acta Polymerica. 1983. В. 34. С. 385.
11. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. New York; Amsterdam: W.I. Benjamin, Inc. Publ., 1963.
12. Frenkel S., Baranov V.G. // Brit. Polym. J. 1977. V. 27. № 2. Р. 223.
13. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
14. Гаспарян К.А., Гаспарян Р.А., Мартьинов М.А., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 6. С. 465.
15. Organization of Macromolecules in the Condensed Phase – Faraday Discuss. Chem. Soc., 1979. № 68.
16. Гаспарян Р.А., Гаспарян К.А., Мартьинов М.А., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 391.
17. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976. Т. 1.
18. Гаспарян Р.А., Гаспарян К.А., Баранов В.Г., Овсянин А.М., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 12. С. 896.
19. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
20. Годовский Ю.К. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1972.

Crystallization Termokinetics of Flexible-Chain Polymers

R. A. Gasparyan* and S. Ya. Frenkel**

*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—Crystallization of flexible polymers, both linear and those having structural irregularities (cross-links, non-crystallizable domains in statistical copolymers or atactic homopolymers, side chains in branched polymers, etc.), is considered within the framework of a common thermodynamic approach. A closed system of thermodynamic equations is obtained that explicitly depends on the following parameters: final thickness of the crystallite, final degree of crystallinity, and the long period obtained by the method of small-angle X-ray scattering. Relationships between the parameters of the final crystalline equilibrium state, derived from this system, agree well with experimental data available for the typical flexible-chain polymers, provided reasonable values of the specific end energy of crystallites. The kinetic equation for the isothermal crystallization of flexible-chain polymers, presented in this paper, describes the experimental isotherms both in the initial stage and at the end of the phase transition. In particular, it explains the experimental fan-like pattern of isotherms with respect to the time axis, observed in polymers with structural irregularities.