

Ю. А. ШЛЯПНИКОВ

ДВУХКОМПОНЕНТНАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 16 VII 1971)

Представим себе идеальный монокристалл полимера, состоящий из регулярно построенных линейных макромолекул бесконечно большой длины. В отличие от низкомолекулярных веществ, элементарная ячейка такого кристалла содержит в себе лишь небольшую часть макромолекулы обычно 1—3 мономерных звена (¹). Пусть в результате каких-то воздействий в кристалле появились три типа дефектов: инородные звенья в макромолекулах, концевые группы (т. е. разрывы цепи) и дефекты упаковки. Среди последних выделим устойчивые дефекты (устойчивые дислокации), т. е. такие нарушения порядка в кристалле, которые не могут быть устранены путем перемещения участков макромолекул в зоне (узле) нарушения порядка и в ближайших к ней элементарных ячейках. Будем считать, что любое устойчивое нарушение порядка в кристалле можно разложить на сумму некоторых элементарных дислокаций.

При плавлении полученного таким путем дефектного кристалла и последующей кристаллизации расплава инородные звенья будут вновь включаться в кристаллическую решетку (²), тогда как устойчивые узлы дислокаций будут вытесняться в еще не закристаллизовавшиеся, аморфные участки, т. е. будут вести себя как частицы растворенного вещества. Таким образом, индивидуальный полимер можно рассматривать как двухкомпонентную смесь, а устойчивые узлы дислокаций — как квазичастицы второго компонента. Концентрация концевых групп в полимере мала и ею можно пренебречь.

В качестве примера использования двухкомпонентной модели рассмотрим равновесную кристаллизацию полимера.

Пусть в исходном расплаве содержится N молей мономерных звеньев, N_0 молей устойчивых узлов дислокаций и $N_1, N_2, \dots$ молей инородных звеньев разного типа. Будем считать, что из-за большого молекулярного веса полимера изменением N_0 в процессе кристаллизации можно пренебречь. Кристаллизация расплава будет продолжаться до тех пор, пока выигрыш свободной энергии за счет кристаллизации не станет равным работе против осмотического давления квазичастиц, т. е. пока не будет достигнуто условие:

$$-\Delta F_{\text{кр}} dN_{\text{кр}} = -\frac{RTN_0}{N_a} dN_a, \quad (1)$$

где $N_{\text{кр}}$ и N_a — число молей мономерных звеньев кристаллического и аморфного вещества соответственно. Очевидно $dN_{\text{кр}} = -dN_a$. Для удобства обозначим

$$N_0/N = n_0; \quad N_j/N = n_j \quad (j = 1, 2, \dots).$$

Включение инородных звеньев в кристаллическую решетку уменьшит выигрыш свободной энергии при кристаллизации, и можно положить

$$-\Delta F_{\text{кр}} = -\Delta F_0 - \sum \kappa_j n_j. \quad (2)$$

Комбинируя (1) и (2) и обозначая степень кристалличности $N_{кр}/N = \alpha$, окончательно получаем

$$(1 - \alpha) = RTn_0 / \left(-\Delta F_0 - \sum \kappa_j n_j \right). \quad (3)$$

Формула (3) приближенная, так как она не учитывает возможного взаимодействия квазичастиц.

Согласно (3), степень кристалличности полимера зависит не только от $\sum \kappa_j n_j$, т. е. от содержания инородных звеньев в макромолекулах, но и от n_0 , т. е. от начальной концентрации устойчивых узлов дислокаций. Эта концентрация, а также пространственное распределение узлов зависят от предыстории данного образца полимера и являются, с точки зрения рассматриваемой модели, носителями структурной памяти полимера^(3, 4).

Несоблюдение условия $n_0 = \text{const}$ затрудняет сопоставление формулы (3) с экспериментальными данными по зависимости кристалличности случайных сополимеров от их состава. В ряде случаев (например, (5)) наблюдаемые зависимости могут быть, в пределах ошибки, удовлетворительно описаны формулой (3) в предположении $n_0 = \text{const}$. Формула (3) описывает, по крайней мере качественно, изменение кристалличности с температурой при «частичном плавлении» полимера⁽⁶⁾.

Естественно предположить, что низкомолекулярные вещества при растворении в твердом полимере будут концентрироваться в узлах дислокаций, как в наименее плотных элементах структуры. В этом случае растворимость низкомолекулярного вещества может служить мерой концентрации узлов в полимере. В работе (7) было показано, что растворимость дифениламина в полиэтилене разного происхождения, подвергнутому одинаковой обработке, была одинаковой, хотя кристалличность исследуемых образцов (и, следовательно, $\sum \kappa_j n_j$) сильно различалась.

Вопросы кинетики кристаллизации, включая образование и гибель устойчивых дислокаций, выходят за рамки настоящей статьи.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, Л., 1968. ² Н. А. Платэ, В. П. Шибяев, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 9, 638 (1964). ³ Л. Н. Василевская, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 7, 2178 (1965). ⁴ A. Sharples, Polymer., 3, 250 (1962). ⁵ A. H. Wilbourn, J. Polym. Sci., 34, 569 (1959). ⁶ G. Zachmann, H. A. Stuart, Makromolek. Chem., 41, 148 (1960). ⁷ Б. А. Громов, Н. Е. Кордунер и др., ДАН, 190, 1381 (1970).