

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НА КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

<sup>1</sup>Алоев В.З., <sup>1</sup>Жирикова З.М.\*, <sup>2</sup>Алоев К.В.

<sup>1</sup>*Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова*

<sup>2</sup>*Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы*

\*zaira.dumaeva@mail.ru

*Проведен теоретический расчет критических параметров как функции молекулярных характеристик недеформированного полимера на примере двух типов сшитого полихлоропрена с различной степенью сшивки, а также полиэтилена низкой плотности. Показано, что величина критической степени свернутости макромолекул контролируется статистической гибкостью цепи, плотностью сшивки полимерного каркаса, а также типом зародышеобразования и мерностью процесса кристаллизации.*

**Ключевые слова:** ориентационная кристаллизация, степень свернутости, степень одноосного растяжения, молекулярная ориентация, показатель Колмогорова–Аврами, фрактальная размерность, плотность сшивки, длина статистического сегмента.

## INFLUENCE OF MOLECULAR CHARACTERISTICS ON CRITICAL PARAMETERS IN ORIENTATION CRYSTALLIZATION OF FLEXIBLE CHAIN POLYMERS

<sup>1</sup>Aloev V.Z., <sup>1</sup>Zhirikova Z.M., <sup>2</sup>Aloev K.V.

<sup>1</sup>*Kabardino-Balkarian State Agricultural University*

<sup>2</sup>*Patrice Lumumba Peoples' Friendship University of Russia*

*The theoretical calculation of critical parameters as a function of the molecular characteristics of an undeformed polymer is carried out on the example of two types of cross-linked polychloroprene with different degrees of cross-linking, as well as low-density polyethylene. It is shown that the value of the critical degree of folding of macromolecules is controlled by the statistical flexibility of the chain, the crosslinking density of the polymer frame, as well as the type of nucleation and the dimensionality of the crystallization process.*

**Keywords:** orientation crystallization, degree of folding, degree of uniaxial stretching, molecular orientation, Kolmogorov-Aurami index, fractal dimension, cross-link density, statistical segment length.

### Введение

Известно, что одним из основных способов улучшения механических свойств гибкоцепных полимеров является создание в них ориентированной структуры [1, 2].

Одним из способов достижения подобной структуры является ориентационная кристаллизация, т. е. кристаллизация в условиях молекулярной ориентации. Механические свойства полимеров, закристаллизованные в этих условиях, определяются степенью молекулярной ориентации под действием одноосного растяжения.

Известно [3–5], что при увеличении степени одноосного растяжения, а значит и степени молекулярной ориентации в сшитых полимерах происходят морфологические изменения, связанные с переходом от кристаллизации со складываем цепей к кристаллизации с их распрямлением или к некоторой промежуточной морфологии. Этот переход характеризуется критическими параметрами: критической степенью свернутости макромолекул  $\beta^*$  и критической степенью растяжения  $\lambda_{кр}$  [6].

Экспериментально обнаружено [3, 5], что на зависимостях ряда свойств ориентированных полимеров от степени одноосного растяжения  $\lambda$  при некоторой  $\lambda_{кр}$  происходит либо скачкообразное изменение этих свойств [3, 6], либо изменение наклона их зависимостей [5]. Сравнение результатов работ [3, 5, 6] показывает, что при разных степенях сшивки, статистической гибкости цепи и способах деформации величины критических параметров  $\beta^*$  и  $\lambda_{кр}$  могут существенно различаться даже для одного и того же полимера. Существующие способы оценки критических параметров  $\beta^*$  и  $\lambda_{кр}$  не позволяют выяснить их взаимосвязь с молекулярными характеристиками и условиями кристаллизации.

Поэтому целью настоящей работы является теоретическая оценка критических параметров  $\beta^*$  и  $\lambda_{кр}$  как функции молекулярных характеристик неориентированного полимера и выяснения физической сущности характеристик, контролируемых указанными критическими параметрами. Для выполнения поставленной цели использованы результаты, полученные в работах [5, 6] для полихлоропрена (ПХП-1, ПХП-2) с различной степенью сшивки, а также для полиэтилена низкой плотности (ПЭНП).

Характеристики выбранных объектов приведены в *табл. 1*. Кроме того, использованы зависимости показателя Колмогорова–Аврами  $n$  от степени одноосного растяжения для ПХП-1 [5] и ПХП-2 [3].

Таблица 1

Молекулярные характеристики сшитых каркасов

Полимер	$M_c$	$\nu_c \cdot 10^{-25}, \text{м}^{-3}$	$L_c, \text{нм}$	$R_c, \text{нм}$	$N_{ст}$
ПХП-1	22	3,55	71,4	6,9	108
ПХП-2	144,5	0,54	469	12,9	710
ПЭНП	23,9	2,52	57,2	7,7	55

### Результаты и обсуждения

Существует ряд способов оценки параметров  $\beta^*$  и  $\lambda_{кр}$ . Например, в работе [7] предполагается, что для большинства полимеров критическое значение  $\beta^*$  находится в интервале 0,2–0,3. Кроме того, между параметрами  $\lambda$  и  $\beta$  существует следующая взаимосвязь [6]:

$$\lambda = \beta \cdot N_{ст}^{1/2}, \quad (1)$$

где  $N_{ст}$  – число статистических сегментов на участке цепи между узлами химической сшивки.

Если предположить для  $\beta^*$  среднее из указанного выше интервала ( $\beta^*=0,25$ ) и использовать уравнение (1), то заменив в этом уравнении  $\beta$  и  $\lambda$  на их критические значения, можно рассчитать величину  $\lambda_{кр}$ . В *табл. 2* приведено сравнение экспериментальных и рассчитанных указанным способом величин  $\lambda_{кр}$ . Как можно видеть, если для ПХП-1 и ПЭНП получено хорошее соответствие, то для ПХП-2 наблюдается расхождение теории и эксперимента более чем в 4 раза.

Таблица 2

Полимер	Экспериментальные значения [5, 6]		$\lambda_{кр}$ , уравнение (1)	$\lambda_{кр}$ , уравнение (3)	$\beta^*$ , уравнение (8)	$\lambda_{кр}$ , уравнение (1) и (3)
	$\lambda_{кр}$	$\beta^*$				
ПХП-1	2,90	0,28	2,60	2,19	0,262	2,72
ПХП-2	1,55	0,04	6,70	1,77	0,050	1,33
ПЭНП	1,73	0,20	1,85	1,63	0,185	1,37

Как известно [4, 8], кинетика процесса кристаллизации полимеров может быть описана с помощью уравнения Колмогорова–Аврами:

$$K_t = 1 - e^{-z t^n}, \quad (2)$$

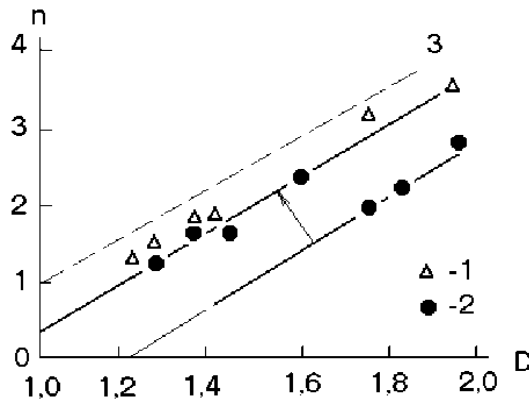
где  $K_t$  – степень кристалличности в момент времени  $t$ ,  $z$  – константа скорости кристаллизации;  $n$  – показатель Колмагорова–Аврами, характеризующий для данного полимера тип зародышеобразования и тип растущих кристаллических структур.

В работах [9, 10] было показано, что фрактальная размерность  $D$  участка цепи между точками ее топологической фиксации (зацеплениями, кластерами, узлами сшивки) является важной характеристикой молекулярной подвижности и изменяется в строго определенных пределах:  $1 < D \leq 2$ . Существует ряд методов оценки величины  $D$  и в данной работе использован аналог уравнения Ричардсона [9], модифицированный применительно к полимерам

$$\frac{L_c}{l_{ст}} = \left( \frac{\lambda R_c}{l_{ст}} \right)^D, \quad (3)$$

где  $L_c$  и  $R_c$  – контурная длина цепи и расстояние между узлами химической сшивки, соответственно,  $l_{ст}$  – длина статистического сегмента.

На *рис. 1* приведены зависимости показателя Колмагорова–Аврами  $n$  от фрактальной размерности  $D$  для ПХП-1 и ПХП-2. Штриховой линией указана предельная теоретическая зависимость  $n(D)$ , определяемая следующими условиями. При  $D=1$  (цепь полностью вытянута между узлами сшивки) предполагается  $n=1$ , т. е. одномерный рост кристаллов при атермическом зародышеобразовании (одновременно начале роста всех кристаллов) [8]. При  $D=2$  (подвижность цепи максимальна и соответствует каучукоподобному состоянию) предполагается максимальная величина  $n=4$ , т. е. трехмерный рост кристаллов при термическом зародышеобразовании (зарождение всех новых кристаллитов в процессе кристаллизации) [8]. Такое построение теоретической прямой 3 предполагает, что экспериментальные точки для ПХП будут лежать ниже этой прямой [3, 5].



*Рис. 1.* Зависимости показателя Колмагорова-Аврами  $n$  от фрактальной размерности цепи  $D$  для ПХП-1 (1) и ПХП-2 (2). Прямая 3 дает предельный вариант зависимости  $n(D)$ .

Стрелкой указан переход зависимости  $n(D)$  для ПХП-2 при изменении механизма зародышеобразования

Как показали приведенные *рис. 1* экспериментальные результаты, это действительно так, по крайней мере, для ПХП. Для ПХП-1 [5], подвергнутого одноосному растяжению, зависимость  $n(D)$  линейна и практически параллельна прямой 3. Это предполагает, что при  $D=2$  имеет место смешанный тип зародышеобразования ( $n \approx 3,4$ ) для недеформированного полимера – атермический и термический с преобладанием первого, приводящий к трехмерному росту кристаллов [8]. Этот вывод подкрепляется рентгенограммами образцов ПХП, закристиализованных при разных степенях вытяжки  $\lambda$ , которые приведены в работе [5]. При  $\lambda=1$  наблюдается обычная изотропная картина, свидетельствующая о том, что расположение кристаллических осей в нерастянутом образце случайно [5]. Уже при  $\lambda=2$  наблюдается появление осевой текстуры. Согласно уравнению (3),  $\lambda=2$  соответствует фрактальной размерности  $D=1,55$  и, как следует из графика *рис. 1*, это соответствует показателю  $n=2$ , т. е. переходу либо к двухмерному росту кристаллов, либо к трехмерному росту фибрилл [8]. Зависимость  $n(D)$  при  $D=1$  экстраполируется к  $n \approx 0,3$ , что соответствует росту фибрилл при атермическом зародышеобразовании [8].

На *рис. 1* также приведены результаты, полученные согласно данным работы [3] для ПХП-2 с гораздо менее плотной сшивкой, чем ПХП-1 (см. табл. 1). Эти результаты демонстрируют параллельное смещение зависимости  $n(D)$  при малых  $\lambda$  ( $\lambda < 2$ ) относительно как прямой 3, так и аналогичной зависимости для ПХП-1. Экстраполяция зависимости  $n(D)$  к  $D=2$  для ПХП-1 дает  $n \approx 2,5$ , что соответствует двумерному росту кристаллов с типом зародышеобразования, промежуточным между атермическим и термическим [8]. При  $\lambda \approx 2$  наблюдается параллельный перенос зависимости  $n(D)$  (указан стрелкой на *рис. 1*) и теперь зависимости  $n(D)$

для ПХП-1 и ПХП-2 практически описываются единственной прямой. Причина последнего перехода очевидна: экстраполяция зависимости  $n(D)$  при  $\lambda < 2$  к  $D=1$  дает отрицательное значение  $n$ , что не имеет физического смысла. Поэтому рост  $\lambda$  и соответствующее уменьшение  $D$  должно неизбежно привести к изменению механизма зародышеобразования, отражаемого увеличением  $n$ . Полагая, что переход способа кристаллизации происходит при  $n=2$  [8], из графика *рис. 1* можно определить соответствующее значение  $D(D^*)$  и из уравнения (3) рассчитать  $\lambda_{кр}$ . Приведенное в *табл. 2* сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (3) величин  $\lambda_{кр}$  показало их хорошее соответствие. Следовательно, критические параметры  $\beta^*$  и  $\lambda_{кр}$  в значительной степени определяются условиями кристаллизации.

Между  $\beta$  и  $N_{ст}$  существует следующая взаимосвязь [4,11]:

$$\beta = \left( \frac{3}{2} N_{ст} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

Сочетание уравнений (3) и (4) с учетом того, что  $N_{ст} = L_{ст}/l_{ст}$ , позволяет получить следующее соотношение:

$$\frac{2}{3\beta^2} = \left( \frac{R_c}{l_{ст}} \right)^D \quad (5)$$

в случае нерастянутого ( $\lambda=1$ ) полимера.

Для свободно-сочлененной цепи с размерностью  $D=2$  можно записать [12]

$$L_c l_{ст} = R_c^2 \quad (6)$$

Поскольку с изменением плотности шивки  $v_c$  длина участка цепи между соседними узлами химической шивки  $L_c$  изменяется как  $v_c^{-1}$  [10], а расстояние  $R_c$  между соседними узлами химической шивки как  $v_c^{-1/3}$  [13], то длина статистического сегмента  $l_{ст}$  будет изменяться как  $v_c^{2/3}$ , а отношение  $R_c/l_{ст}$  – как  $V_c^{2/3}$ .

Тогда используя уравнение (5), можно записать

$$\frac{2}{3\beta^3} = \left( \frac{1}{v_c} \right)^{2D/3}. \quad (7)$$

С учетом постоянных коэффициентов [13], соотношение (7) окончательно принимает вид

$$\beta = \frac{3,3(22,8v)^{D/3}}{(22,8)^{D/2}}, \quad (8)$$

где  $v_c$  дается в  $10^{27} \text{ м}^{-3}$ .

Подстановка в уравнении (8) критических значений  $D^*$  по данным *рис. 1* позволяет рассчитать соответствующие величины  $\beta^*$ , также приведенные в *табл. 2*. Как можно видеть, уравнение (8) дает величины  $\beta^*$ , хорошо согласующиеся с экспериментом.

Затем из графиков *рис. 1* можно получить аналитическую взаимосвязь показателя  $n$  и  $D$ , выражаемую следующим образом:

$$D = \frac{6+n-n_0}{3}, \quad (9)$$

где  $n_0$  – показатель Колмогорова–Аврами для недеформированного полимера (при  $D=2$ ).

Сочетание уравнений (8) и (9) позволяет получить соотношение для расчета  $\beta$  как функции  $v_c$ ,  $n$  и  $n_0$

$$\beta = \frac{3,3(22,8v_c)^{\frac{6+n-n_0}{9}}}{(22,8)^{\frac{6+n-n_0}{6}}}. \quad (10)$$

И, наконец, полагая, как и ранее, что переход от кристаллизации со складыванием цепей к кристаллизации с их распрямлением происходит при  $n=2$ , получим из соотношения (10)

$$\beta^* = \frac{3,3(22,8v_c)^{\frac{8-n_0}{9}}}{(22,8)^{\frac{8-n_0}{6}}}. \quad (11)$$

Уравнение (11) позволяет четко идентифицировать два фактора, определяющих величину  $\beta^*$ . Во-первых, это плотность шивки  $\nu_c$ . Увеличение  $\nu_c$  всегда приводит к росту  $\beta^*$ . Это в значительной степени объясняет увеличение  $\beta^*$  в  $\sim 7$  раз для ПХП-1 по сравнению с ПХП-2 при росте  $\nu_c$  примерно в 6,5 раз. Вторым фактором являются условия зародышеобразования и кристаллизации для нерастянутого полимера. Уменьшение  $n_0$  означает повышение  $D^*$ , как следует из графиков *рис. 1*, и уменьшение  $\beta^*$ , как следует из уравнения (8). Снижение мерности роста кристаллов или переход от термического к атермическому типу зародышеобразования, приводящие к снижению  $n_0$  (более общими терминами, к увеличению скорости кристаллизации), вызывают уменьшение  $\beta^*$ .

Используя рассчитанные по уравнению (11) величины  $\beta^*$  (для ПЭНП предполагалось  $n_0=3,5$ ), можно рассчитать значение  $\lambda_{кр}$  согласно уравнению (1). Сравнение рассчитанных таким образом  $\lambda_{кр}$  с экспериментальными значениями этого параметра также приведено в *табл. 2*, из которой следует их хорошее соответствие. Следовательно, кроме указанных выше параметров  $\nu_c$  и  $n_0$ , на величину  $\lambda_{кр}$  также влияет величина  $N_{ст}$  или статистическая гибкость цепи. Увеличение  $N_{ст}$  при прочих равных условиях приводит к росту  $\lambda_{кр}$ .

### Выводы

Таким образом, предложенная фрактальная концепция позволяет идентифицировать параметры, определяющие критические значения степени свернутости макромолекул и критические степени растяжения при изменении типа кристаллизации в процессе ориентации шитых полимерных каркасов, а также выполнить количественные оценки указанных критических параметров. Величина критической степени свернутости макромолекул контролируется плотностью шивки полимерного каркаса, а также типом зародышеобразования и мерностью процесса кристаллизации нерастянутого полимера. Кроме указанных факторов, на величину критической степени растяжения также влияет статистическая гибкость цепи, характеризующая числом статистических сегментов на участке цепи между узлами химической шивки. Теоретические оценки показали хорошее соответствие их с экспериментальными результатами.

### Библиография

1. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / ред. А.Я. Малкин, С.П. Папков. М.: Химия, 1980. 280 с.
2. Алоев В.З., Козлов Г.В. Физика ориентационных явлений в полимерных материалах. Нальчик: Полиграфсервис и Т., 2002. 288 с.
3. Баранов В.Г., Ованесов Г.Т., Гаспарян К.А., Кабалян Ю.К., Френкель С.Я. Влияние молекулярной ориентации на кинетику и морфологию кристаллизации шитого полихлоропрена // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217, № 1. С. 119–122.
4. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. 432 с.
5. Беляев О.Ф., Алоев В.З., Зеленов Ю.В. Некоторые особенности скачкообразного перехода в однорастянутом закристаллизованном полихлоропрене // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28, № 2. С. 260–265.
6. Баранов В.Г., Мартиросян А.А., Френкель С.Я. Экспериментальная проверка зависимости степени кристалличности от степени свернутости молекул // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17, № 4. С. 261–262.
7. Баранов В.Г. Ориентационная кристаллизация полимеров // Химические волокна. 1977. № 3. С. 14–20.
8. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. М.: Мир, 1979. 574 с.
9. Козлов Г.В., Новиков В.У. Синергетика и фрактальный анализ сетчатых полимеров. М.: Классика, 1988. 112 с.
10. Козлов Г.В., Темираев К.Б., Шетов Р.А., Микитаев А.К. Влияние структурных и молекулярных характеристик на молекулярную подвижность в диблоксополимерах олигоформаль-2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана-олигосульфид фенолфталеина // Материаловедение. 1999. № 2. С. 34–39.
11. Френкель С.Я. Топоморфизм гибкоцепных полимеров // Химические волокна. 1977. № 3. С. 11–14.
12. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992. 384 с.
13. Lin Y.-H. Number of entanglement strands per cubed tube diameter, a fundamental aspect of topological universality in polymer viscoelasticity // Macromolecules. 1987. V. 20, N 12. P. 3080–3083.