

05.3;06.1

Распределение по размерам нанокристаллических элементов структуры полиэтилена

© В.М. Егоров¹, А.К. Борисов¹, В.А. Марихин¹, Л.П. Мясникова¹, Е.М. Иванькова²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: victor_egorov1@inbox.ru

Поступило в Редакцию 28 января 2022 г.

В окончательной редакции 28 января 2022 г.

Принято к публикации 24 февраля 2022 г.

Предложен метод расчета распределения по размерам нанокристаллических элементов структуры полимера. Проведен расчет распределения продольного размера (толщины) ламелей в сверхвысокомолекулярном полиэтилене по калориметрическим данным. Результаты расчета по максимальным значениям в распределении согласуются с известными данными, полученными другими методами.

Ключевые слова: теплоемкость, размерный эффект, ламели, полиэтилен.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.08.52367.19147

Традиционная физика объемных твердых тел сталкивается с проблемами при рассмотрении объектов нанометрового масштаба. Известно [1], что в этом случае такие термодинамические параметры, как энтропия, энтальпия, свободная энергия, удельная теплоемкость и температура плавления, изменяются в зависимости от размера и морфологии этих объектов. Такое явление получило название размерного эффекта. Последний наблюдается при уменьшении размера структурных элементов ниже некоторой пороговой величины, составляющей для многих материалов величину около 100 nm, и наиболее отчетливо проявляется при размерах 10–20 nm. Предложено несколько подходов, связывающих перечисленные выше термодинамические параметры с геометрией кристаллов как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных полимерных веществ. Общей в этих подходах при рассмотрении процессов плавления является зависимость температуры плавления (T_m) от поверхностной энергии (σ) и линейного размера структурного элемента (L) вида

$$T_m = T_0(1 - k\sigma/L),$$

где T_0 — температура плавления объемного материала, k — коэффициент, учитывающий форму элемента.

Размерные эффекты в органических соединениях (синтетических полимерах и биологических объектах) носят несколько иной характер. Биологические молекулы, полимеры и внутриклеточные структуры наноразмерны, однако их свойства (функции) определяются в значительной степени не только размерностью, но и так называемой надмолекулярной структурой (НМС). НМС является многоуровневой системой и включает структурные элементы с широким диапазоном изменения линейных размеров этих элементов. В связи с этим для понимания физических процессов в полимерных органических соединениях и создания, в частности, современных полимерных композитов и сверхпрочных

материалов на их основе [2,3] необходим анализ НМС с учетом спектра распределения по размерам элементов, составляющих НМС. В настоящей работе на основе анализа формы пиков теплоемкости, соответствующих плавлению, предложен метод, позволяющий получить данные о распределении по толщине нанокристаллических образований в поликристаллических полимерных материалах.

В качестве образцов для экспериментального исследования НМС полимера были выбраны пленки, полученные путем растворения в декалине с последующим высушиванием на воздухе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с молекулярной массой $M_n \geq 1 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. На рис. 1 представлен снимок полученной пленки ксерогеля СВМПЭ, сделанный в электронном микроскопе SUPRA 55 VP (Carl Zeiss, Германия). Видны хаотично расположенные пластинчатые образования, представляющие собой многослойные

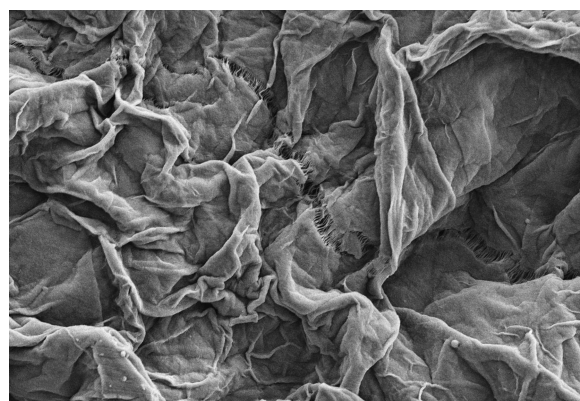
— 2 μm

Рис. 1. Микрофотография пленки, полученной из 1.5% раствора порошка СВМПЭ в декалине.

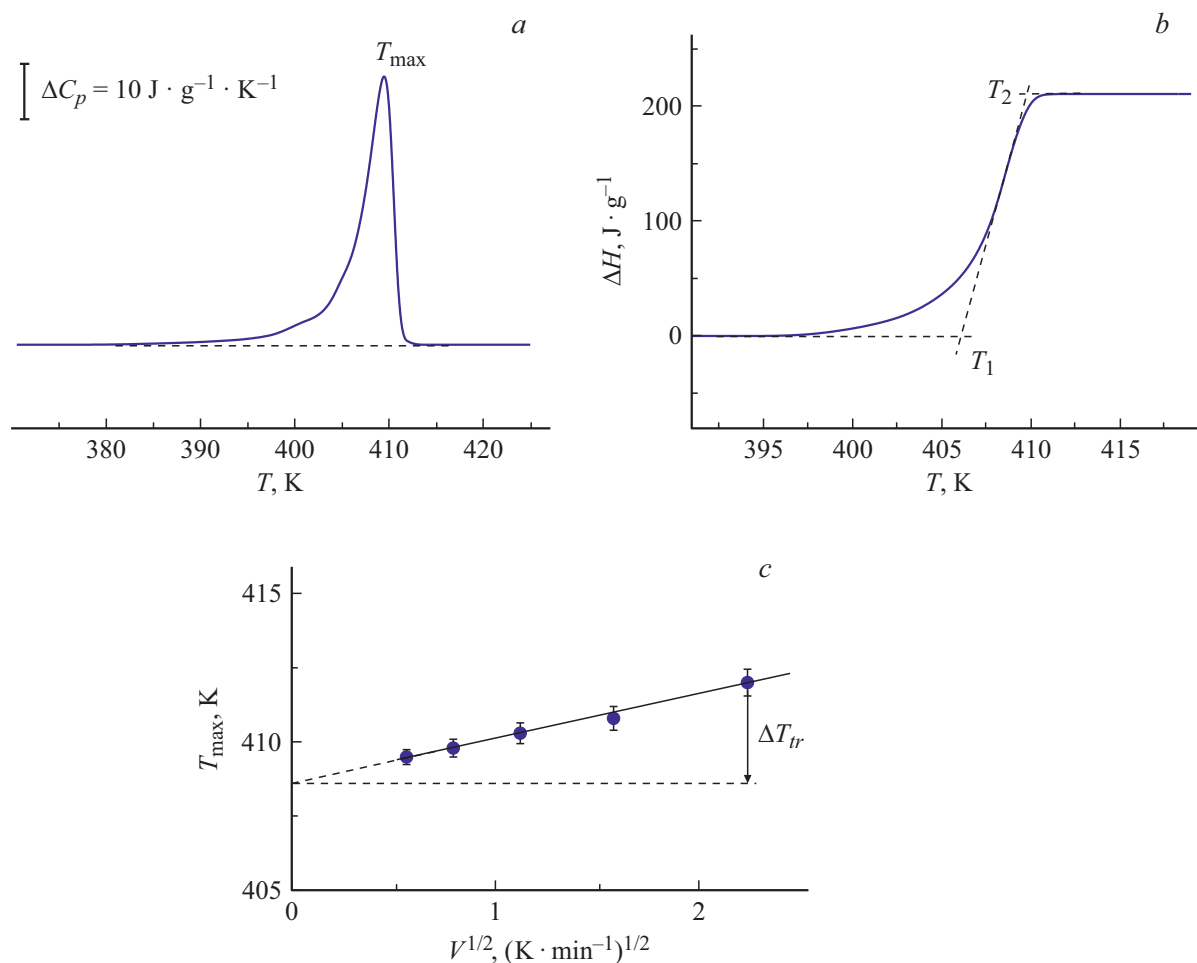


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости ΔC_p (a) и энтальпии плавления ΔH (b) пленки СВМПЭ. c — определение методической погрешности ΔT_{tr} .

стопки нанометровых по толщине ламелей, как это следует из рентгеноструктурных исследований [4].

Теплофизические характеристики образца исследовались на калориметре DSC-2 Perkin–Elmer при варьировании скоростей нагревания V от 0.3 до $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Температурная шкала калибровалась по точкам плавления льда (273.1 K) и индия (429.7 K), шкала теплового потока — по теплоемкости сапфира, а величина теплового эффекта, определяемого по площади на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), — по энтальпии плавления индия ($\Delta H_f = 6.80 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$).

На рис. 2 представлены температурные зависимости теплоемкости ΔC_p (a) и энтальпии плавления ΔH (b) образца пленки СВМПЭ весом 5 mg , полученные при нагревании со скоростью $V = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Показано [5], что эти данные можно использовать для оценки параметра внутрицепной кооперативности плавления (ν), физический смысл которого состоит в том, что он определяет минимальную последовательность из ν повторяющихся звеньев в цепи, переходящих как целое из кристаллита в свернутое состояние статистического клубка в расплаве.

Оценка ν проводилась по формуле

$$\nu = 2RT_{\text{max}}^2 / \Delta T \Delta H, \quad (1)$$

где R — газовая постоянная, T_{max} — температура максимума пика плавления на кривой ДСК, $\Delta T = T_2 - T_1$ (рис. 2, b). Безразмерный параметр ν выражается числом CH_2 -групп в трансучастке цепи полиэтилена, одновременно участвующих как целое в акте плавления. Если умножить ν на длину единичной связи С–С (размер проекции связи С–С основной цепи на ось макромолекулы $h = 0.124 \text{ nm}$), то этот параметр можно сопоставить с параметром надмолекулярной структуры — толщиной ламеллярных кристаллов L . Для исследованных нами образцов параметр кооперативности оказался равен $\nu = 180 \pm 20$, что соответствует размеру кристаллических сердечников в ламелях СВМПЭ $L = 22 \pm 2 \text{ nm}$. Полученные значения хорошо согласуются с данными, обычно приводимыми в литературе, которые являются лишь усредненными, и не раскрывают возможного широкого распределения ламелей по их размерам.

Как отмечалось выше, на основе анализа формы кривых ДСК может быть предложен метод, позволяющий

получить распределение по толщинам кристаллических образований в полимере. Этот метод основан на том, что при определенной температуре тепловой поток на кривых плавления ДСК пропорционален массовой доле кристаллитов, которые плавятся при этой температуре. В соответствии с этим подходом зависимость теплового потока от температуры преобразуется в кривую распределения теплового потока, зависящего от количества атомарных групп (например, для полиэтилена от групп $-\text{CH}_2-$ или какого-либо другого размерного фактора, связанного с этими группами). Действительно, если теплота плавления в интервале времени t и $t + dt$ будет равна $(dH/dt)dt$, то такая же теплота плавления будет при переходе из кристаллического состояния в расплав некоторого количества (dn) групп $-\text{CH}_2-$ в интервале, соответствующем dt . Тогда теплоту плавления можно записать как $(dH/dn)dn$, откуда следует равенство $(dH/dn)dn = (dH/dt)dt$. Это равенство можно выразить следующим образом:

$$dH/dn = [(dT/dt)^{-1}(dT/dn)]dH/dt = (dT/dn)(dH/dT), \quad (2)$$

где dT/dt — скорость нагрева, которая обычно является постоянной в ДСК-экспериментах; dH/dT — экспериментальная зависимость теплоемкости от температуры, определяемая по кривой ДСК с учетом определенной скорости сканирования по температуре; dT/dn можно рассчитать из обобщенного уравнения Гиббса–Томсона [6], основанного на балансе поверхностных и объемных энергий:

$$T_m(L) = T_0 [1 - 2/\Delta H_0(\sigma/a + \sigma/b + \sigma_e/L)], \quad (3)$$

где a и b — размеры кристаллита в плоскости сечения, перпендикулярного продольной оси, совпадающей с направлением макромолекулы; L — продольный размер кристаллита, равный $L = hn$; σ — поверхностная энергия боковых поверхностей кристаллита; σ_e — поверхностная энергия торцевой поверхности; ΔH_0 — теплота плавления. С учетом соотношения $L = hn$ выражение (2) приобретает следующий вид:

$$dH/dL = [(dT/dt)^{-1}(dT/dn)]dH/dt = (dT/dL)(dH/dT). \quad (4)$$

В надмолекулярной ламеллярной структуре полимера параметры a и $b \gg L$, поэтому в выражении (3) можно пренебречь членами σ/a и σ/b и записать его в более простой форме

$$T_m(L) = T_0 [1 - 2\sigma_e/\Delta H_0 L] \quad (5)$$

или

$$L = 2\sigma_e T_0 / \Delta H_0 (T_0 - T_m). \quad (6)$$

Таким образом, данные, полученные по кривым ДСК плавления, можно преобразовать с использованием соотношений (2) и (6) в зависимость теплового потока от толщины кристалла, связав тепловой поток

с количеством кристаллов, плавящихся при мгновенной температуре T_m . В расчетах распределения толщин ламелей в СВМПЭ могут быть использованы следующие данные: $T_0 = 415.5 \text{ К}$, $\sigma_e = 87.4 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$, $\Delta H_0 = 2.79 \cdot 10^9 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3}$ [7].

Прежде чем воспользоваться для расчета приведенными выше данными, необходимо учесть погрешность ΔT_{ir} в определении T_m , поскольку при небольшой разнице $T_0 - T_m$ ошибка в определении L может быть существенной. Как известно, при использовании метода ДСК методическая погрешность (смещение пиков по температуре на величину ΔT_{ir}) возникает вследствие термосопротивления R_0 испытываемого образца в калориметрической ячейке. Величина погрешности определяется следующим образом: поскольку величина ΔT_{ir} зависит от массы образца m и скорости сканирования V как $\Delta T_{ir} = R_0(mV)^{1/2}$ [5], необходимо по экспериментальным данным, полученным при вариации скоростей нагрева V , построить зависимость $T_{max} = f(V^{1/2})$, которая при отсутствии каких-либо структурных трансформаций должна быть линейной во всем интервале изменения V . Экстраполяция линейной зависимости к $V \rightarrow 0$ позволяет определить методическую погрешность ΔT_{ir} . В настоящей работе была получена такая зависимости $T_{max} = f(V^{1/2})$ для образцов одинакового веса (рис. 2, c) и по ней была определена погрешность $\Delta T_{ir} = 3.8 \text{ К}$.

На рис. 3 (кривая 1) показано распределение толщин ламелей для пленки СВМПЭ, рассчитанное по соотношениям (4) и (6), с учетом методической погрешности ΔT_{ir} . Видно, что максимальный тепловой поток при плавлении приходится на ламели толщиной 24–26 нм. Однако это распределение не является распределением количества ламелей по L , поскольку ламели с более высоким значением L поглощают большее количество тепла при плавлении. В этом случае для нахождения распределения $N(L)$ количества ламелей по L необходимо провести нормировку, т.е. сделать расчет по соотношению $N(L) = L^{-1}dH/dL$. Такой расчет представлен на рис. 3 (диаграмма 2) в процентном отношении.

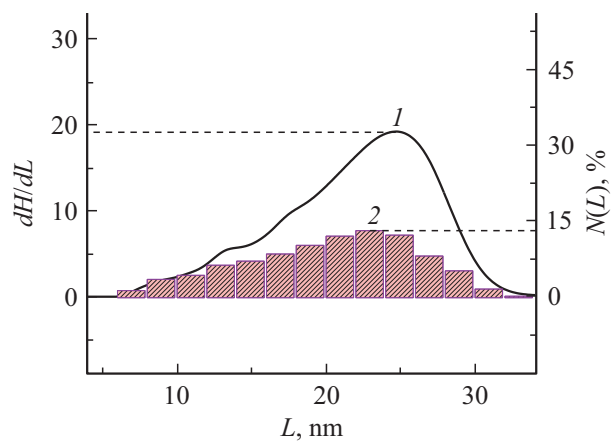


Рис. 3. Зависимости теплового потока (1) и количества ламелей (2) от толщины ламелей в пленке СВМПЭ.

Из диаграммы видно существенное различие в распределениях 1 и 2. Так, наблюдается смещение распределения 2 в сторону более низких значений L , и максимальное количество ламелей приходится уже на диапазон 22–24 nm. Можно также отметить более заметную долю ламелей с малой толщиной. При этом основная масса ламелей ($\sim 80\%$) приходится на ламели в более широком диапазоне изменения L от 14 до 28 nm.

В связи с полученными калориметрическим методом распределениями возникает вопрос о сравнении этих данных с данными, полученными другими методами. Нам представляется, что для сравнения распределений, установленных различными методами, целесообразно рассматривать среднее взвешенное значение толщины ламели L_m , полученной калориметрическим методом. Последнее можно вычислить по соотношению

$$L_m = \Sigma L_i (dH/dL)_i / \Sigma (dH/dL)_i, \quad (7)$$

где L_i — текущее значение L в распределении, $(dH/dL)_i$ — текущее значение dH/dL при $L = L_i$. Расчет по соотношению (7) и распределению, представленному на рис. 3, дает $L_m = 20$ nm. Это значение существенно ниже максимальных в распределении по тепловому потоку dH/dL (кривая 1 на рис. 3) и несколько меньше, чем в „количественном“ распределении $N(L)$ (диаграмма 2 на рис. 3).

Таким образом, в работе предложен метод расчета распределения по размерам нанокристаллических элементов структуры СВМПЭ. Данный метод основывается на анализе формы пика теплоемкости, который позволяет получить данные, существенно уточняющие особенности строения ламеллярной структуры полимера. При необходимости сравнения с данными, полученными другими методами, необходимо ориентироваться на средние взвешенные значения размеров элементов структуры. В целом приведенные в работе результаты расчета, полученные калориметрическим методом, согласуются с известными данными, установленными другими методами.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W. Qi, Acc. Chem. Res., **49** (9), 1587 (2016). DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00205
- [2] V. Marikhin, L. Myasnikova, Yu. Boiko, E. Ivan'kova, E. Radovanova, P. Yakushev, in *Reactor powder morphology*, ed by L. Myasnikova, P.J. Lemstra (Nova Publ., Hauppauge, N.Y., 2011), ch. 10, p. 235.
- [3] Ю.М. Бойко, В.А. Марихин, О.А. Москалюк, Л.П. Мясникова, ФТТ, **61** (1), 182 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46911.207 [Yu.M. Boiko, V.A. Marikhin, O.A. Moskalyuk, L.P. Myasnikova, Phys. Solid State, **61** (1), 44 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419010037].
- [4] В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, М.Д. Успенский, Высокомолекуляр. соединения А, **35** (6), 686 (1993).
- [5] V.A. Bershtein, V.M. Egorov, *Differential scanning calorimetry of polymers: physics, chemistry, analysis, technology* (Ellis Horwood, N.Y., 1994), p. 253.
- [6] J.D. Hoffman, *Treatise on solid state chemistry* (Plenum Press, N.Y., 1976), vol. 3.
- [7] В. Wunderlich, *Macromolecular physics* (Academic Press, London, 1980), vol. 3.