

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПОДХОДЫ

© 2012 г. М. А. Щербина<sup>1,3</sup>, С. Н. Чвалун<sup>1,2</sup>, Г. Унгар<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва  
E-mail: shcherbina@ispm.ru

<sup>2</sup> НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

<sup>3</sup> Университет г. Шеффилд, Великобритания

Поступила в редакцию 12.09.2011 г.

Искривление граней полимерных монокристаллов описывают системой уравнений Мансфилда, основанной на модели Франка–Сето, в которой скорость движения ступеней зародыша одинакова при их распространении вправо и влево, и справедливой только для симметричных кристаллографических плоскостей. Для описания формы монокристаллов полиэтиленоксида, выращенных из расплава и ограниченных плоскостями складывания {100} и {120}, сделано предположение, что скорости распространения слоя вправо и влево разные на гранях {120}. Применение такого подхода позволило с высокой точностью моделировать наблюдаемые формы полимерных монокристаллов, выращенных при различных температурах, что позволяет однозначно определить фундаментальные параметры кристаллизации: безразмерное отношение скорости вторичного гомогенного иницирования зародышей и средней скорости распространения зародышей вдоль плоскости кристаллизации, а также отношение скоростей распространения зародышей вправо и влево. Кроме того, оказалось, что из известной макроскопической скорости роста монокристаллов можно определить абсолютные значения скорости вторичного гомогенного иницирования зародышей и скоростей распространения зародышей вдоль плоскости роста.

### ВВЕДЕНИЕ

Формирование монокристаллов с искривленными гранями характерно для целого ряда материалов, в том числе гибкоцепных полимеров: полиэтилена (ПЭ) [1–3], полиэтиленоксида [4–7] (ПЭО), поли-ε-капролактона [8], длинных алканов [9–13], поливинилиденфторида (ПВДФ) [14]. Открытие этого явления оказало значительное влияние на общую теорию кристаллизации. Можно выделить два основных теоретических подхода к его объяснению. В рамках одного из них – теории шероховатой поверхности [15, 16] – предполагается, что существует некоторая критическая температура перехода  $T_R$  в режим “шероховатого роста”. Она зависит главным образом от энергии взаимодействия молекулярных цепей в плоскости роста. Так, монокристаллы ПЭ, выращенные из раствора, имеют, как правило, выраженные грани {100} и {110}. Поскольку плотность упаковки молекул ПЭ в плоскости {110} выше, чем в плоскости {100}, то и критическая температура перехода в режим шероховатости для первых выше, чем для вторых. Именно поэтому грани {100} часто искривлены, а грани {110} остаются плоскими. Отметим, что теория шероховатой поверхности применима лишь при сравнительно

малых переохлаждениях и встречается значительные трудности при объяснении периодических изменений формы монокристаллов полимеров при последовательном увеличении переохлаждения.

В [17–19] показано, что искривление граней {100} в монокристаллах ПЭ можно объяснить с помощью модели Франка и Сето [20, 21], описывающей численно гомогенное образование с некоторой скоростью  $i$  зародышей в виде ступеней на грани роста и распространение таких ступеней по грани роста со скоростью  $v$ . Было показано, что существенное искривление граней монокристаллов должно наблюдаться, если средний пробег ступеней по поверхности кристалла превышает высоту ступени  $b$  (толщину молекулы) не больше чем на 2 порядка.

Важно отметить, что предложенный подход применим только для симметричных граней роста, т.е. таких граней, для которых существует перпендикулярная плоскость отражения. Однако в ряде практически важных случаев – грани {110} в монокристаллах ПВДФ, полученных из расплава или смеси с полиэтилакрилатом [14], грани {110} в монокристаллах длинных монодисперсных  $n$ -алканов  $C_{162}H_{326}$  и  $C_{198}H_{398}$ , кристаллизую-

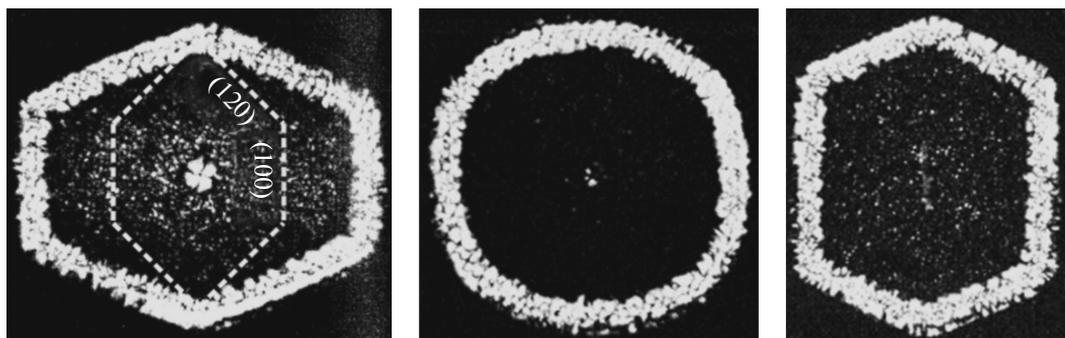


Рис. 1. Характерная форма монокристаллов, выращенных из расплавов узких фракций ПЭО при различных переохлаждениях.

щихся при малых переохлаждениях из ряда растворителей (октакозан [11, 22], 1-фенилдекан, метилантрацен), – такой элемент симметрии отсутствует. Важной особенностью полученных ромбовидных монокристаллов, ограниченных четырьмя плоскостями  $\{110\}$ , является асимметричное искривление граней, плоских у острого угла ромба и значительно изогнутых у тупого.

Для объяснения такой формы предложена дальнейшая модификация модели Франка–Сето, в которой предполагается, что распространение ступеней, образованных вторичными зародышами, происходит с разными скоростями при их движении в разные стороны [11]. Соответствующая система дифференциальных уравнений была решена для простой квадратной решетки [23], а также для орторомбических решеток ПЭ и ПВДФ. Используя полученные уравнения растущих граней, удалось смоделировать форму соответствующих монокристаллов при различных кинетических параметрах кристаллизации [24] и сравнить ее с формой реальных монокристаллов. Оказалось, что разработанный подход позволяет строить форму монокристаллов того или иного полимера с высокой точностью. Развитый математический аппарат [23, 24] позволяет объяснить описанные явления: в показано [24], что в монокристаллах длинных алканов, выращенных из разбавленных растворов в метилантрацене и 1-фенилдекане, наблюдаемый угол между гранями  $\{110\}$  определяется кривизной плоскостей роста и зависит от условий кристаллизации, определяющих различие между скоростью распространения ступеней вправо и влево.

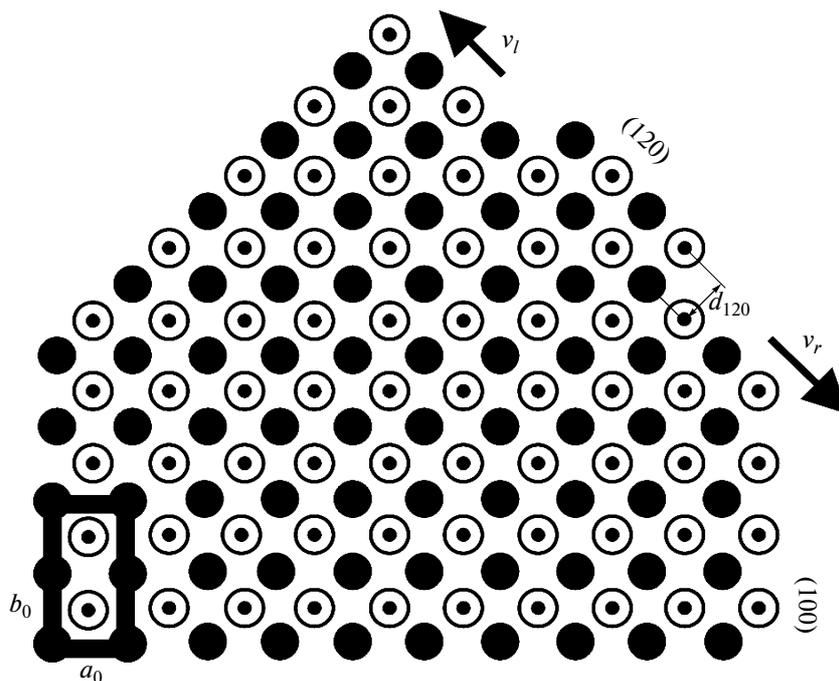
Другим интересным объектом являются монокристаллы ПЭО, полученные кристаллизацией расплава с достаточно узким молекулярно-массовым распределением. Их форма подробно описана в [4, 5, 25]. Монокристаллы ПЭО, которые характеризуются орторомбической кристаллической решеткой, ограничены обычно двумя наборами граней. Один из них – две грани  $\{100\}$  (рис. 1). Однозначное индентифицирование четырех

оставшихся плоскостей представляет собой определенные трудности, поскольку угол, образованный этими гранями друг с другом, а также с гранями  $\{100\}$ , существенно зависит от условий роста монокристаллов ПЭО. Некоторые авторы предполагают, что четыре рассматриваемые плоскости имеют индексы  $(140)$  [4, 7]. Это маловероятно, поскольку плоскости складывания в монокристаллах ПЭО –  $\{100\}$  и  $\{120\}$ . Соответственно свободная энергия образования плоскости  $(120)$  значительно выше, чем  $(140)$ , а скорость роста – ниже (напомним, что монокристаллы ограничены теми гранями, для которых скорость роста минимальна). Отметим также, что монокристаллы ПЭО, выращенные из разбавленных растворов полимера, всегда ограничены гранями  $\{100\}$  и  $\{120\}$  [26].

Задачей настоящей работы является теоретическое моделирование формы монокристаллов ПЭО, полученных кристаллизацией из расплава и ограниченных гранями  $\{100\}$  и  $\{120\}$ , на основе разработанного нами подхода. Исследование формы монокристаллов, выращенных при различных температурах, позволяет также определить фундаментальные параметры кристаллизации: безразмерное отношение скорости вторичного гомогенного инициирования зародышей и средней скорости распространения зародышей вдоль плоскости кристаллизации, а также отношение скоростей распространения зародышей вправо и влево. Кроме того, из известной макроскопической скорости роста монокристаллов можно определить абсолютные значения скорости вторичного гомогенного инициирования зародышей и скоростей распространения зародышей вдоль плоскости роста.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ РЕКОНСТРУКЦИЯ ФОРМЫ ПОЛИМЕРНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Рассмотрим основы модели, использованной для моделирования формы монокристаллов.



**Рис. 2.** Новый молекулярный слой на плоскости роста (120) (вид вдоль направления цепей ПЭО). Показана кристаллическая ячейка ПЭО. Различные символы соответствуют правым и левым спиральям.  $a_0$ ,  $b_0$  – параметры кристаллической решетки ПЭО,  $d_{120}$  – высота ступени зародыша на плоскости роста (120),  $v_r$  и  $v_l$  – скорости распространения зародыша право и влево соответственно.

Присоединение вещества к ступеням зародыша конечной длины  $a$  и высоты  $b$  на плоскости роста приводит к движению ступеней вправо и влево. Это движение ограничивается либо краем плоскости роста, либо движущейся навстречу ступенью другого зародыша. В случае полимерного монокристалла применение приведенного ниже анализа полезно для исследования плоскостей складывания, поскольку, как было отмечено во введении, полимерная цепь присоединяется вдоль всей толщины ламели. Поэтому заполнение толщины ступени можно рассматривать как одноактный процесс, и длина зародыша совпадает с длиной складки цепи. Таким образом, решение задачи о форме фронта роста одномерно, а кристалл представляет собой плоскую призму с параллельными друг другу плоскостями складок. В условиях стационарного роста кристалла скорости зародышеобразования  $i$  и распространения ступеней  $v$  постоянны. Определим функции  $r(x, t)$  и  $l(x, t)$  как линейные плотности правых и левых ступеней соответственно. Их изменение с течением времени в некоторой окрестности точки  $x$ , согласно модели Франка–Сето [20, 21], можно описать с помощью системы дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial t} &= -v \frac{\partial r}{\partial x} + i - 2v_l r, \\ \frac{\partial l}{\partial t} &= +v \frac{\partial l}{\partial x} + i - 2v_r l. \end{aligned} \quad (1)$$

Слагаемые в правой части этих уравнений описывают движение ступеней, их зарождение в процессе зародышеобразования и аннигиляцию в результате встречи левой и правой плоскостей. Для асимметричных плоскостей, не обладающих зеркальной плоскостью отражения, перпендикулярной грани, скорости движения ступеней вправо и влево могут не совпадать друг с другом (рис. 2), поэтому систему уравнений (1) необходимо заменить, учитывая эту разницу:

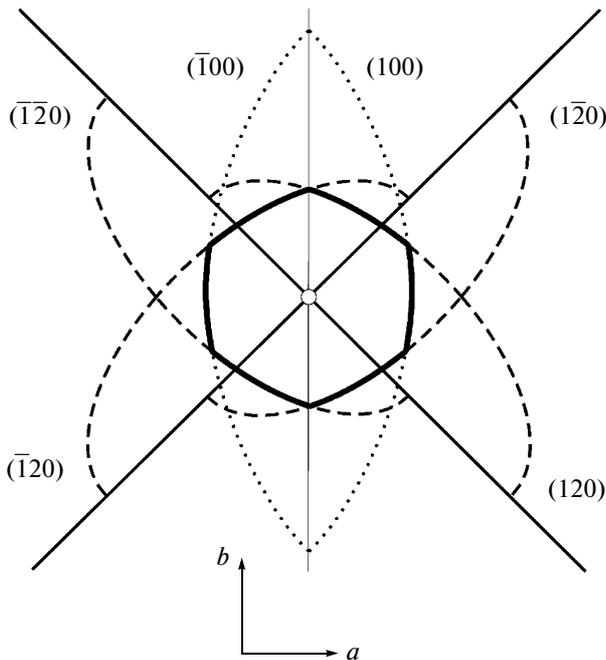
$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial t} &= -v_r \frac{\partial r}{\partial x} + i - (v_r + v_l)lr, \\ \frac{\partial l}{\partial t} &= +v_l \frac{\partial l}{\partial x} + i - (v_r + v_l)lr, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $v_r$  – скорость распространения ступеней вправо, а  $v_l$  – влево.

Зародышеобразование происходит только внутри плоскости роста, длина которой увеличивается с некоторой скоростью  $h_r$  и  $h_l$  в ту или иную сторону. Поскольку на левом ее конце не может быть правых ступеней, а на правом конце – левых, краевые условия для системы (2) есть:

$$\begin{aligned} r(-h, t) &= 0, \\ l(+h, t) &= 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Полученные решения  $r(x, t)$  и  $l(x, t)$  [23] можно использовать для реконструкции формы фронта роста:



**Рис. 3.** Реконструкция формы монокристаллов ПЭО. Точечный пункт – фронт роста граней {100}, полученный из уравнения Мэнсфилда для орторомбической решетки ПЭО при значении параметра  $ib_0^2/8v = 0.1$ , штриховой пункт – фронты роста граней {120}, рассчитанные из уравнений (5) и (6) при значениях безразмерных параметров  $il_0^2/(v_r + v_l) = 0.1$  и  $v_r/v_l = 2$ . Жирная сплошная линия описывает результирующую форму монокристалла. Показаны также плоскости отсчета для фронтов роста.

$$\frac{\partial y}{\partial x} = b(l - r), \tag{4}$$

где  $b$  – высота ступени зародыша. Интегрирование последнего уравнения дает

$$\left[ \frac{X_s + \frac{v_l - v_r}{2}}{\frac{v_l + v_r}{2}} \right]^2 + \left[ \frac{Y_s}{b\sqrt{i(v_r + v_l)}} \right]^2 = 1, \tag{5}$$

где  $X_s = x/t$  и  $Y_s = y/t$  – независимые от времени координаты. Формула (5) – уравнение эллипса, сдвинутого вдоль оси  $x$  на  $-(v_l - v_r)/2$ .

Необходимо отметить, что полученное решение справедливо для простой квадратной решетки. В [24] было показано, как это решение можно адаптировать для кристаллических решеток реальных полимеров (ПЭ, ПВДФ).

Геометрические места фронта роста на простой квадратной решетке ( $X_s, Y_s$ ) и той или иной прямоугольной решетке ( $X_c, Y_c$ ) связаны между собой следующими соотношениями:

$$Y_c = \frac{b}{l_0} Y_s;$$

$$X_c = X_s - \left[ b\sqrt{i(v_r + v_l)} - Y_c \right] \cot \varphi$$

при  $x < \frac{v_r - v_l}{2}$ ; (6)

$$X_c = X_s + \left[ b\sqrt{i(v_r + v_l)} - Y_c \right] \cot \gamma$$

при  $x \geq \frac{v_r - v_l}{2}$ ;

где  $l_0$  – межцепное расстояние на плоскости роста,  $b$  – высота ступени на плоскости роста,  $\varphi$  и  $\gamma$  – углы наклона, образованные плоскостью роста и отрезками, соединяющими присоединенную цепь на следующем слое и ее соседними цепями на субстрате справа и слева соответственно. Во избежание неоднозначности трактовки понятий “справа” и “слева”, необходимо отметить, что используется общепринятое условие, согласно которому вид вдоль полимерной цепи на грань  $hk0$  дает “справа”, если оба индекса  $h$  и  $k$  положительны или оба отрицательны.

В случае монокристаллов ПЭО [27, 28], обладающих орторомбической решеткой с параметрами  $a = 6.56$ ,  $b_0 = 13.04 \text{ \AA}$ , высота ступени на плоскости роста {120} равна  $b = d_{120}$  и совпадает с  $l_0$  (рис. 2). Более того,  $\varphi = \gamma = 90^\circ$ , поэтому дополнительная коррекция, согласно (6), не является необходимой. Для симметричных плоскостей роста {100}  $l_0 = b_0/2$  и  $b = a_0/2$ ,  $\varphi = \gamma = 45^\circ$ .

В общем случае форма асимметричной плоскости роста определяется двумя безразмерными параметрами: отношение  $v_r/v_l$  определяет сдвиг центра эллипса относительно центра роста, а его кривизна, которую можно определить как отношение полуосей эллипса, связана с отношением скорости зарождения вторичных гомогенных зародышей на плоскости роста к скорости распространения зародышей вдоль этой плоскости:

$$\frac{L_y}{L_x} = 2 \frac{b^2}{l_0} \sqrt{\frac{i}{v_r + v_l}} = 2 \left( \frac{b}{l_0} \right)^2 \sqrt{\frac{il_0^2}{v_r + v_l}}. \tag{7}$$

В то же время для описания формы симметричной плоскости роста достаточно одного безразмерного параметра  $il_0^2/2v$ .

Как отмечено во введении, полагаем, что монокристаллы узких фракций ПЭО, выращенные из расплава, ограничены четырьмя гранями роста {120} и двумя гранями {100}. На рис. 3 представлена схема роста такого монокристалла. Рост начинается с небольшого зародыша – центра кристаллизации. Наблюдаемые кристаллографические плоскости показаны узкими сплошными линиями. Если грани роста остаются плоскими и не искривляются, то в каждый момент времени они параллельны той или иной линии. Для значительного искривленных граней роста можно считать от-

меченные на рисунке плоскости плоскостями отсчета. Ограничение каждой плоскости определяется пересечением с другой гранью. Как показано в [23], форма грани роста не искажается при встрече с другой гранью при линейных размерах грани, превышающих 0.1 мкм, т.е. рост всех монокристаллов, наблюдаемых в оптический микроскоп, происходит аффинно. Таким образом, реконструкция формы монокристалла ПЭО включает в себя следующие этапы.

1. Расчет формы эллипса Мэнсфилда для грани {100}, адаптированного к кристаллической решетке ПЭО, с использованием безразмерного параметра  $il_0^2/2v$  – отношения скорости вторичного гомогенного зародышеобразования на симметричной плоскости роста к скорости распространения зародыша вдоль нее.

2. Расчет формы асимметричных граней роста {120} с использованием формул (5), (6) и двух безразмерных параметров: отношения скорости вторичного гомогенного зародышеобразования на асимметричной плоскости роста к средней скорости распространения зародыша вдоль нее; отношения скоростей распространения зародышей вправо и влево.

3. Расположение рассчитанных фронтов роста вдоль плоскостей отсчета

4. Определение полной формы монокристалла пересечением фронтов роста друг с другом.

Отметим, что полная форма монокристалла, показанная на рис. 3 сплошной жирной линией, определяется четырьмя безразмерными параметрами, три из которых описаны в пунктах 1 и 2. Четвертый параметр – отношение макроскопической скорости роста граней {120} и {100}  $G_{120}/G_{100}$ .

#### СРАВНЕНИЕ РЕАЛЬНОЙ ФОРМЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА С РЕЗУЛЬТАТАМИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

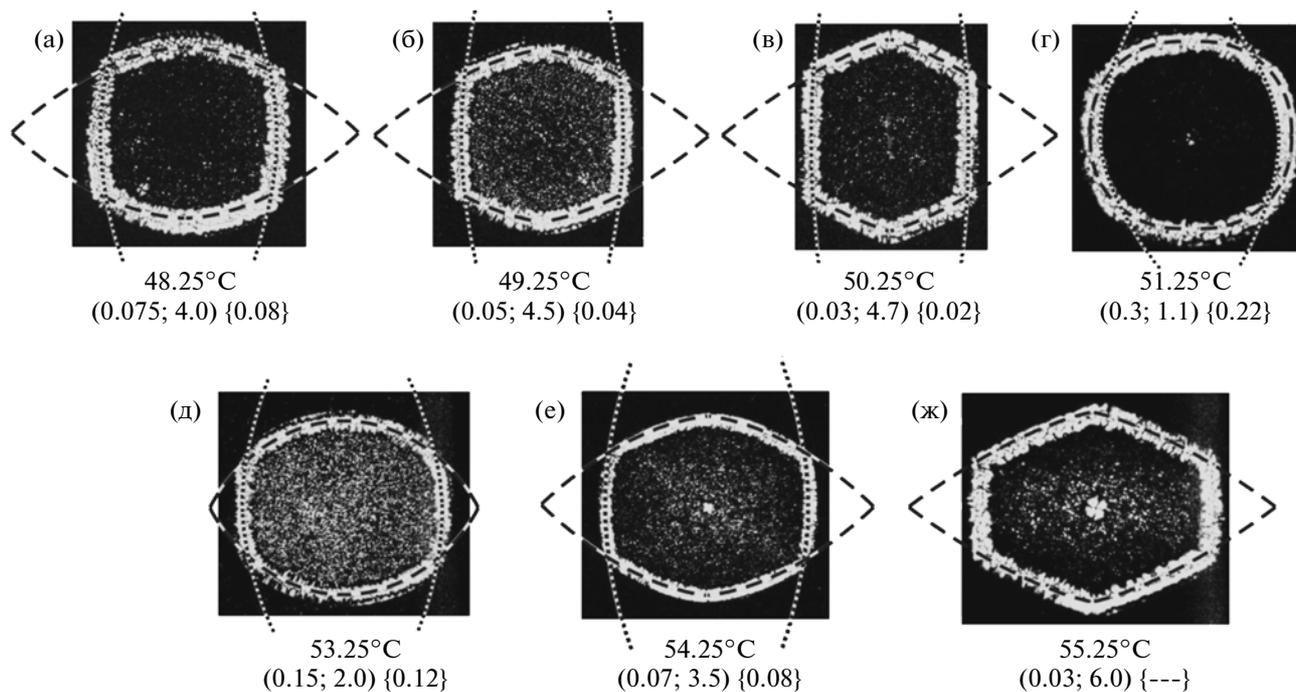
Для проверки разработанного подхода и сравнения реальной формы монокристаллов с результатами их теоретической реконструкции использовались микрофотографии монокристаллов узких фракций ПЭО различной молекулярной массы:  $M_w = 3050$ , полидисперсность  $M_w/M_n = 1.02$  [7] и  $M_w = 6300$ ,  $M_w/M_n = 1.055$  [4], полученных при различных температурах (рис. 4 и 5 соответственно). Для каждой фракции можно выделить два типа монокристаллов ПЭО. При температурах, меньших, чем температура кристаллизации, но более высоких, чем температура перехода между режимами кристаллизации  $T_1$  (50.7°C для  $M_w = 3050$  и 59.2°C для  $M_w = 6300$ ), наблюдаются кристаллы с выпрямленными цепями. При тем-

пературах  $T < T_1$  наблюдаются кристаллы с цепями, сложенными вдвое. Это явление характерно только для очень узких фракций того или иного полимера.

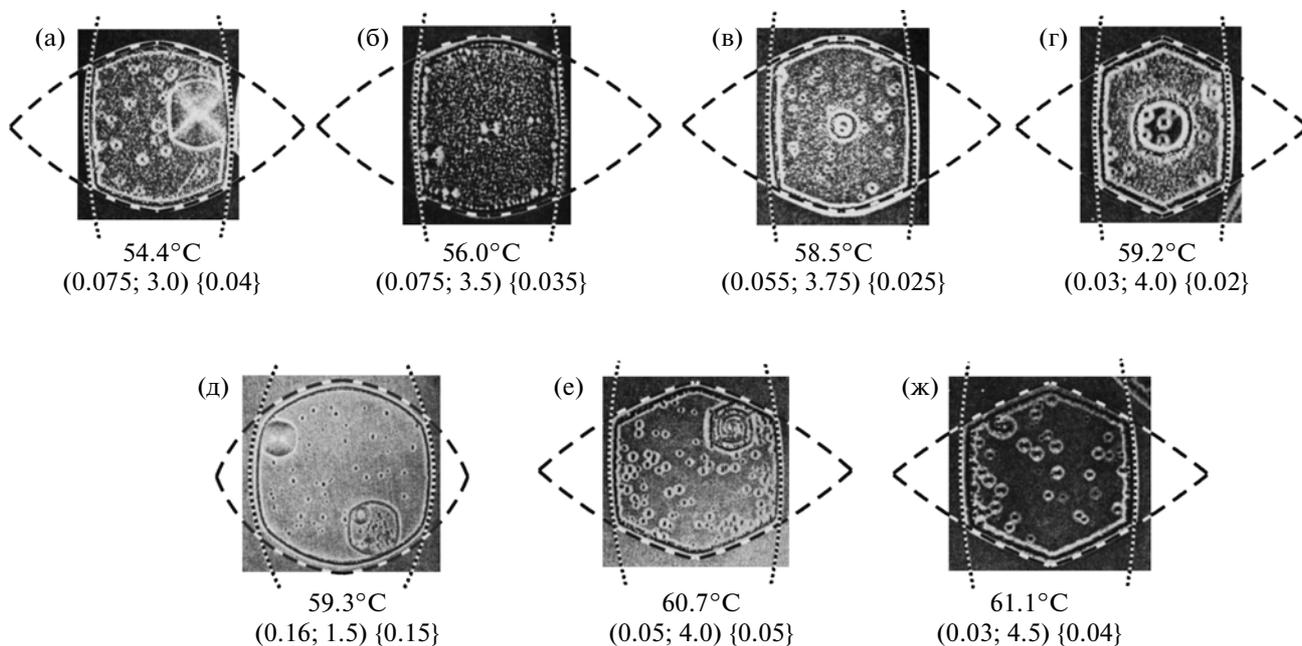
Из рисунков видно, что для монокристаллов обеих молекулярных масс обнаруживается отличное совпадение наблюдаемой формы монокристалла и с результатами ее моделирования. При небольших переохлаждениях искривление граней {100} и {120} проявляется больше (рис. 4г, 4д, 5д), а монокристаллы имеют почти круглую форму. При понижении температуры относительно температуры перехода грани становятся более плоскими, а наблюдаемый угол между плоскостями семейства {120} приближается к кристаллографическому значению. Более того, удалось добиться хорошей самосогласованности полученных результатов. На рис. 6 представлены температурные зависимости безразмерных параметров кристаллизации  $il_0^2/(v_r + v_l)$  и  $v_r/v_l$ , полученных для двух узких фракций ПЭО. Видно, что отношение  $il_0^2/(v_r + v_l)$  растет с понижением температуры и резко падает при переходе между режимами кристаллизации. Это отношение стремится к нулю при приближении к температуре плавления (растворения) в интервале малых переохлаждений: энергия формирования зародыша выше, чем энергия присоединения молекулы к существующему зародышу, поэтому при самых малых переохлаждениях распространение ступеней возможно, а зародышеобразование – нет, и  $il_0^2/(v_r + v_l) \rightarrow 0$ .

На рис. 6 каждый график состоит из двух линейных частей, разрыв между ними соответствует изменению режима кристаллизации от монокристаллов с выпрямленными цепями при малых переохлаждениях к монокристаллам со сложенными цепями при более низких температурах. Разница в скоростях распространения зародышей вправо и влево становится значительной лишь при температурах чуть ниже, чем температура перехода. Это явление получило подробное объяснение в [29]. Разница между скоростями движения правых и левых ступеней существенна лишь при малых переохлаждениях и падает с увеличением переохлаждения, так как при температуре растворения кристаллов в растворе (или температуре плавления) скорости присоединения новой молекулы к кристаллу и отделения молекулы из кристалла совпадают. Таким образом, даже небольшая разница в значении кинетических параметров для правой и левой плоскостей будет существенно влиять на кристаллизацию полимера.

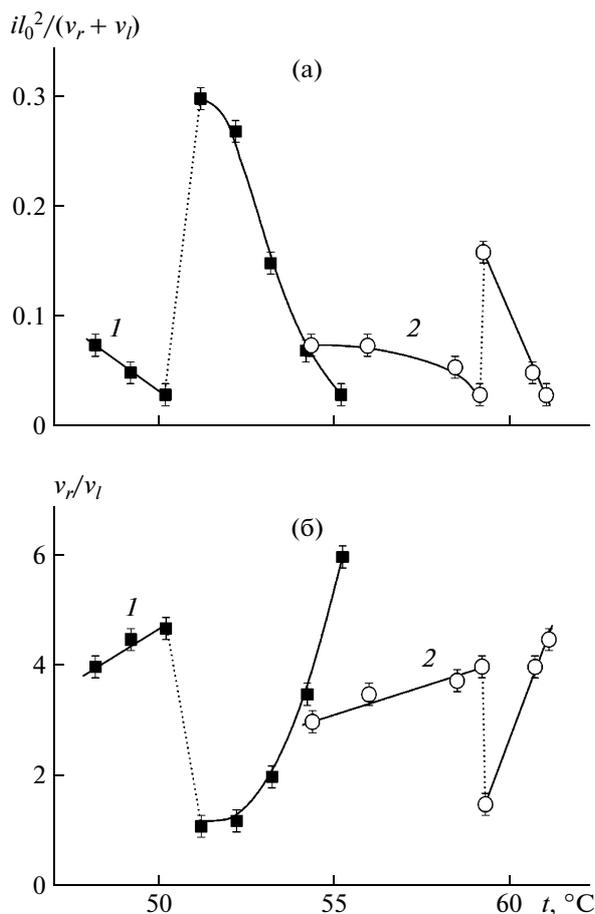
При самых высоких температурах большие значения отношения скоростей  $v_r/v_l$  и одновременно низкие значения скорости зародышеобразования приводят к формированию плоских граней роста {120}, которые, однако, встречаются



**Рис. 4.** Оптические микрофотографии монокристаллов ПЭО ( $M_w = 3050$ ,  $M_w/M_n = 1.02$ , гидроксильные концевые группы), описанные в [7], а также результаты их теоретической реконструкции. Эллипс Мэнсфилда для фронта роста грани  $\{100\}$  показан точечным пунктиром, штриховым пунктиром – суммарный фронт роста граней  $\{120\}$ . Под каждой микрофотографией показаны кинетические параметры роста в следующем формате:  $t^\circ\text{C} (i l_0^2 / (v_r + v_l); v_r / v_l)$  для грани  $\{120\}$ ;  $\{i b_0^2 / 8 v\}$  для грани  $\{100\}$ .



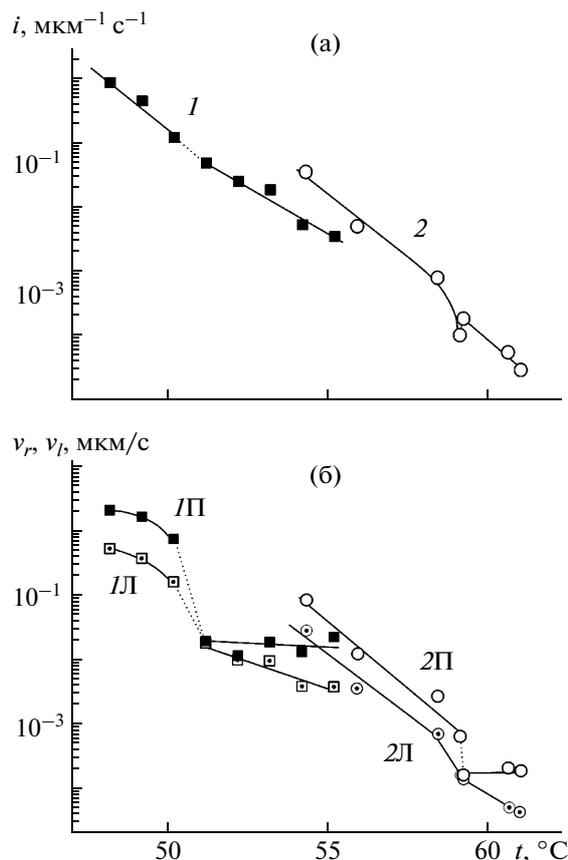
**Рис. 5.** Оптические микрофотографии монокристаллов ПЭО ( $M_w = 6300$ ,  $M_w/M_n = 1.055$ , гидроксильные концевые группы), описанные в [4], а также результаты их теоретической реконструкции. Дополнительные построения и обозначения – такие же, как и для рис. 4.



**Рис. 6.** Температурные зависимости безразмерных параметров кристаллизации монокристаллов ПЭО, показанных на рис. 4, 5:  $il_0^2 / (v_r + v_l)$  (а),  $v_r / v_l$  (б); 1 –  $M_w = 3050$ ,  $M_w / M_n = 1.02$  [7], 2 –  $M_w = 6300$ ,  $M_w / M_n = 1.055$  [4]. Пунктирные линии соответствуют изменению режима складывания.

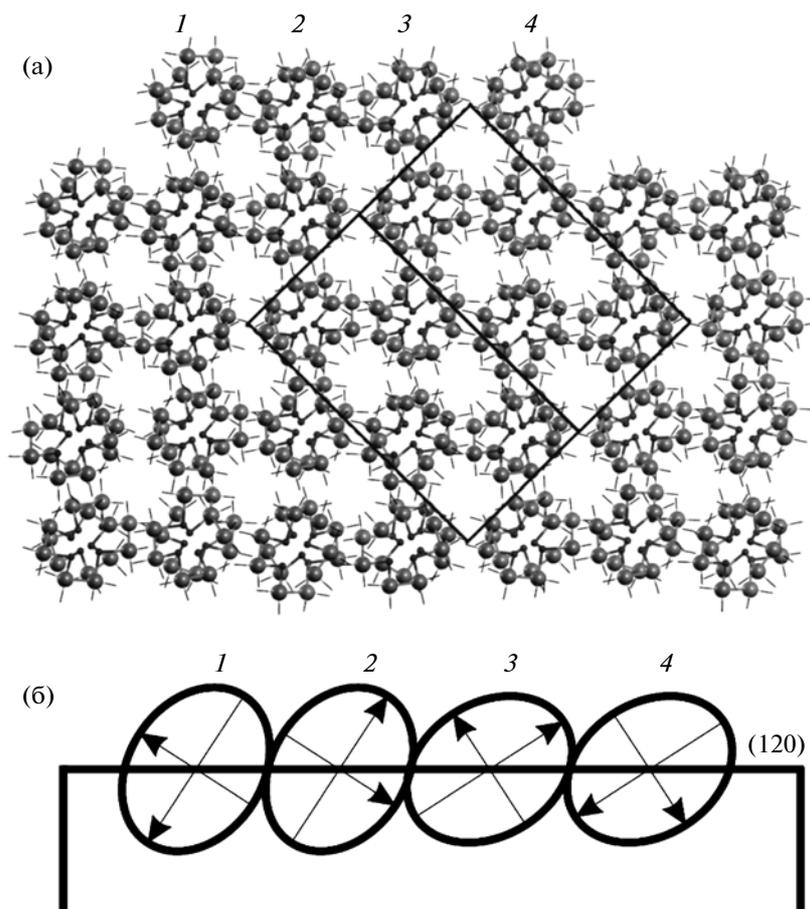
друг с другом под углами, значительно отличающимися от кристаллографических углов. При уменьшении температуры кристаллизации увеличение значений параметра  $il_0^2 / (v_r + v_l)$  и одновременное уменьшение отношения  $v_r / v_l$  определяют формирование существенно более искривленных граней, поэтому при температурах, лишь немного превышающих температуру перехода между режимами кристаллизации, монокристаллы приобретают округлую форму.

Используя полученные значения безразмерных параметров и температурные зависимости макроскопической скорости роста монокристаллов ПЭО [4, 7]), можно получить абсолютные значения скорости вторичного гомогенного зародышеобразования (рис. 7). Полученные результаты хорошо согласуются с современными представлениями о кристаллизации полимеров из расплава. Вблизи температуры перехода скорость



**Рис. 7.** Температурные зависимости параметров кристаллизации монокристаллов ПЭО, показанных на рис. 4, 5, полученные применением описанной методики реконструкции: скорость инициирования вторичных гомогенных зародышей (а), скорость распространения зародышей вдоль плоскости роста (б);  $M_w = 3050$ ,  $M_w / M_n = 1.02$  [7] (1),  $M_w = 6300$ ,  $M_w / M_n = 1.055$  [4] (2). Пунктирные линии соответствуют изменению режима складывания. На графике б буква П соответствует скорости распространения ступеней вправо  $v_r$ , буква Л – скорости распространения ступеней влево  $v_l$ .

распространения ступеней на плоскости роста  $\{120\}$  уменьшается значительно сильнее по сравнению со скоростью вторичного зародышеобразования, которая растет фактически линейно с ростом переохлаждения, и имеет очень острый минимум при температуре перехода. Этот минимум хорошо виден на рис. 7а. Важно отметить, что полученные закономерности основаны лишь на ограниченном количестве экспериментально наблюдаемых монокристаллов. В связи с этим на рис. 7б не наблюдается уменьшений скоростей распространения ступеней при приближении справа к температуре перехода между режимами кристаллизации. Наблюдаемые эффекты связаны с обнаруженным ранее [22] явлением блокирования поверхности роста участками цепей, которые обладают недостаточной длиной (не являются



**Рис. 8.** Плоскость роста  $(120)$  монокристалла ПЭО, вид вдоль цепей полимера. Результаты молекулярного моделирования с помощью программного пакета Cerius-2 (поле Open Force). Жирными линиями показана орторомбическая кристаллическая ячейка ПЭО (а); схематическое изображение четырех последовательных молекул 1–4 в растущем слое на плоскости  $\{120\}$  в виде эллипсоидов инерции. Стрелками показаны направления главных осей, соответствующих каждой молекуле тензоров инерции (б).

термодинамически стабильными), однако время их жизни на поверхности сравнительно велико. При увеличении переохлаждения количество таких цепей возрастает, а скорость кристаллизации соответственно уменьшается.

Отметим, что для однозначного определения параметров кристаллизации существует несколько практических трудностей. Одна из них, которая наиболее ярко проявляется в случае монокристаллов ПЭО, связана с тем, что в реальных кристаллах наблюдается лишь часть (иногда небольшая) полного фронта роста грани. В результате точность подгонки теоретической и экспериментальной формы грани роста значительно снижается — могут существовать несколько комбинаций безразмерных параметров, одинаково хорошо описывающих кривизну небольшого участка фронта роста. Другая сложность того же рода характерна для всех асимметричных граней роста — форма плоскости определяется двумя безразмерными параметрами. Поэтому, подобно

предыдущему примеру, может существовать несколько комбинаций безразмерных параметров, одинаково хорошо описывающих форму наблюдаемого фронта роста. Однако использование монокристаллов, полученных кристаллизацией в широком диапазоне температур или концентраций раствора, позволяет преодолеть упомянутые проблемы и сделать результаты теоретической реконструкции формы самосогласованными.

Исследуем важный вопрос, который касается физического смысла предложенных уравнений — почему скорости распространения ступеней могут быть разными для правых и левых сторон зародыша? Скорость движения ступени зародыша определяется разницей в средней скорости присоединения новых участков полимерных цепей к растущему зародышу и скорости их отделения. Отделение участка полимерной цепи от поверхности кристалла определяется в основном энергией его связи с кристаллом. Молекулярное моделирование вторичного зародыша на плоскости

роста  $\{120\}$  ПЭО, проведенное с помощью программы Cerius-2 (рис. 8а), показало, что энергии присоединения спиральных цепей ПЭО справа и слева равны друг другу. Таким образом, в равновесном случае отделение молекулярных цепей происходит с одинаковой скоростью. Поэтому можно предположить, что разница в скоростях движения зародыша справа и слева определяется разницей в *присоединении* полимера. Можно предположить, что это явление вызвано стерическими факторами присоединения молекулы в неэквивалентные ниши. Как показано в [27], полимерные цепи ПЭО, обладающие симметрией  $D_7$ , должны быть значительно искажены для того, чтобы удовлетворять симметрии кристаллического  $P2_1/a$ . Это искажение можно увидеть на рис. 8а – проекции полимерных спиралей на плоскость (001) не круговые, а эллиптические. Расчет тензора инерции основной цепи ПЭО показал, что отношение полуосей этого эллипса составляет 1.33. Ориентация таких эллипсов несимметрична относительно плоскости (120) – как видно из рис. 8б, все длинные оси эллипсов наклонены вправо. Этот факт может объяснить разницу в скоростях присоединения молекулярных цепей к растущему зародышу справа и слева. Отметим, что все четыре молекулярные цепи в кристаллической решетке ПЭО образуют справа острый угол с плоскостью (120) и тупой угол – слева. Поэтому можно предположить, что присоединение молекулярной цепи ПЭО более легко осуществляется с правой стороны растущего зародыша, нежели, с левой.

### ВЫВОДЫ

Предложенное теоретическое объяснение искривления асимметричных плоскостей роста в полимерных монокристаллах и результаты реконструкции формы монокристаллов узких фракций полиэтиленоксида хорошо согласуются с наблюдаемыми экспериментальными данными. Такой подход позволяет однозначно определить фундаментальные параметры кристаллизации: безразмерное отношение скорости вторичного гомогенного инициирования зародышей и средней скорости распространения зародышей вдоль плоскости кристаллизации, а также отношение скоростей распространения зародышей вправо и влево. Кроме того, оказалось, что из известной макроскопической скорости роста монокристаллов возможно определить абсолютные значения скорости вторичного гомогенного инициирования зародышей и скоростей распространения зародышей вдоль плоскости роста. Разработанную методику моделирования формы полимерных монокристаллов можно использовать для анализа кристаллизации широкого круга материалов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keith H.D. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 3115.
2. Houry F. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1979. V. 68. P. 404.
3. Toda A. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1993. V. 95. P. 129.
4. Kovacs A.J., Gonthier A. // Kolloid ZZ Polym. 1972. V. 250. P. 530.
5. Kovacs A.J., Gonthier A., Straupe C. // J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1975. V. 50. P. 283.
6. Kovacs A.J., Gonthier A., Straupe C. // J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1977. V. 59. P. 31.
7. Cheng S.Z.D., Chen J. // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1991. V. 29. P. 311.
8. Beekmans L.G.M., Vancso G.J. // Polymer. 2000. V. 41. P. 8975.
9. Organ S.J., Keller A., Hikosaka M., Ungar G. // Polymer. 1996. V. 37. P. 2517.
10. Ungar G., Mandal P.K., Higgs P.G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 4397.
11. Ungar G., Putra E.G.R. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 5180.
12. Putra E.G.R., Ungar G. // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 3812.
13. Putra E.G.R., Ungar G. // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 5214.
14. Toda A., Arita T., Hikosaka M. // Polymer. 2001. V. 42. P. 2223.
15. Sadler D.M. // Polymer. 1983. V. 24. P. 1401.
16. Sadler D.M., Gilmer G.H. // Polym. Commun. 1987. V. 28. P. 243.
17. Toda A. // Polymer. 1991. V. 32. P. 771.
18. Mansfield M.L. // Polymer. 1988. V. 29. P. 1755.
19. Point J.J., Villers D. // J. Cryst. Growth. 1991. V. 114. P. 228.
20. Frank F.C. // J. Cryst. Growth. 1974. V. 22. P. 233.
21. Seto T. // Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn. 1964. V. 7. P. 67.
22. Ungar G., Putra E.G.R., de Silva D.S.M. et al. // Adv. Polim. Sci. 2005. V. 180. P. 45.
23. Shcherbina M.A., Ungar G. // Polymer. 2006. V. 47. P. 5505.
24. Shcherbina M.A., Ungar G. // Polymer. 2007. V. 48. P. 2087.
25. Buckley C.P., Kovacs A.J. // Structure of Crystalline Polymers. London: Hall IH Ed Elsevier-Applied Science, 1984. P. 261.
26. Lotz B., Kovacs A.J., Bassett G.A., Keller A. // Kolloid Z Z Polym. 1966. V. 209. P. 115.
27. Takahashi Y., Tadokoro H. // Macromolecules. 1973. V. 6. P. 672.
28. Buckley C.P., Kovacs A.J. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1975. V. 58. P. 44.
29. Щербина М.А., Чвалун С.Н., Унгар Г. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 4. С. 723.