

Представление о складывании полимерных цепей позволяет объяснить ряд особенностей поведения гибкоцепных полимеров.

Кристаллическая структура полимеров может быть охарактеризована двумя длинами связанными с порядком: «микроскопическая», являющаяся периодом кристаллической решетки, и «макроскопическая», L^* , являющаяся большим периодом наблюдаемым при помощи малоуглового рентгеновского рассеяния. Вследствие ограниченности L^* фазовый переход кристалл-расплав в полимерных системах, как в любых ограниченных системах становится размытым [2]. Если, в добавок к этому, принять в расчет то, что появление крупномасштабного параметра порядка L^* сопровождается нарушением пространственной симметрии, классификация фазового перехода кристалл-расплав, основанная лишь на форме кривой плавления, становится по крайней мере сомнительной [3] (хотя логистика Манделькерна была другая). Термодинамическая обработка плавления полимеров представленная в данной статье позволяет отследить поведение термодинамических параметров (удельной теплоемкости и энтропии) в области фазового перехода кристалл-расплав, которая, в свою очередь, дает необходимую информацию для классификации фазового перехода.

В работе [4-6] было показано что кристаллизация и плавление полимеров сопровождается предпереходными эффектами, характеризующимися случаем пространственных областей с нематическим порядком. Длина корреляции этих областей зависит от температуры изотермической кристаллизации и совпадает по порядку величины с большим периодом [7].

Процесс (термического) разрушения кристаллического состояния гибкоцепного полимера при заданной температуре T_c , в предположении что для ламелярных кристаллитов справедливо условие $\sqrt{S_f} / l_f \gg 1$, (S_f - конечная площадь поперечного сечения ламелярного кристаллита, l_f - конечная толщина кристаллита) будет следовать очевидной схеме: вначале, кристаллиты должны разрушаться в поперечном направлении чтобы сбросить конформационную энтропию. Очевидно, что такого рода механизм разрушения кристаллического состояния эквивалентен разрушению межкристаллитных корреляций ведущему к увеличению средней суммарной толщины кристаллита и примыкающей аморфной области, при неизменной толщине кристаллита. Вновь представляя удельный термодинамический потенциал но на этот раз в форме $\Delta G = (1/LS)\Delta g$, непосредственно получаем $\alpha = l_f/L$ (стоит упомянуть, что

$\alpha \sim \rho_c - \rho_a$; ρ_c и ρ_a плотности кристаллической и аморфной фаз полимера), где данная величина обозначает изменение степени кристалличности в процессе плавления [8-10]. Соответствующая кинетика понижения порядка (α) зависит от выбора условий нагрева. При высоких скоростях нагревания когда отсутствуют процессы перекристаллизации, кристалличность разрушается в температурном диапазоне от T_c до T_{m1} . Для определения температуры плавления мы используем в качестве условия фазового равновесия равновесие между частично кристаллическим и полностью аморфным состоянием $\Delta G = 0$ ($L \rightarrow \infty$), и условие фазового равновесия между кристаллической и аморфной областями внутри микрообласти. Равновесие внутри микрообласти установится тогда, когда площадь поперечного сечения кристаллита $S(t)$, уменьшаясь, достигнет величины $S^*(T_{m1})$.

Известно [8], что уравнение описывающее траекторию фазового перехода в плоскости $(\sqrt{S}, 1)$ имеет вид

$$2\sigma_c - \sigma_c / (2\sqrt{S} - \sigma_c) / (L - l_f)^2 = 1, \tag{1}$$

Тогда температура плавления T_{m1} в соответствии с уравнением (1) определяется из условия

$$2\sigma_c - \frac{\sigma_c \cdot (T_c)}{2\sqrt{S^*(T_{m1})}} = 1 \tag{2}$$

При T_{m1} все черты кристалличности должны исчезнуть и в данном отношении это соответствует определению равновесной температуры плавления Манделькерна [3].

Подставляя теперь выражение для критического поперечного сечения кристаллического зародыша в виде $\sqrt{S^*(T_{m1})} = \sigma_c^0 / [\Delta (T_m^0 - T_{m1}^0)]$ получаем

$$T_{m1} = T_m^0 \left[1 - \frac{4\sigma}{I_f(T_c)\Delta} \right] \quad (3)$$

При бесконечно малой скорости нагрева многократная рекристаллизация возможна в диапазоне $T_c \div T_{co}(R)$, $T_{co}(R)$ есть максимальная температура при которой в полимере с данным молекулярным весом M (заметим, что $R \sim M^{1/2}$) еще может образоваться микродвухфазное кристаллическое состояние. В процессе этого толщина кристаллита увеличивается и при T_{co} достигает своей максимально возможной величины $I_f(T_{co})$. В дальнейшем разрушение кристалличности происходит между T_{co} и T_{m2} таким же образом как и при высоких скоростях нагревания. Температура плавления T_{m2} определяется выражением

$$T_{m2} = T_m^0 \left[1 - \frac{4\sigma}{I_f(T_{co})\Delta} \right] \quad (4)$$

Так как $I_f(T_{co})$ является конечной величиной, то соблюдается неравенство $T_{m2} < T_m^0$ опять-таки в соответствии с прямой манделькервской трактовкой.

Известно, что при изучении плавления любых веществ широко используются измерения теплоемкости, который может дать важную термодинамическую информацию.

Выражения для изменения удельной энтропии и теплоемкости при плавлении гибкоцепного полимера даются в виде

$$-\Delta s = (\Delta h / T_m^0)\alpha; \quad \Delta c_p = - (T\Delta h / T_m^0) \partial\alpha/\partial T \quad (5)$$

Из [3] видно, что рост скорости нагревания ведет к сужению ширины перехода с одновременным ростом пика теплоемкости.

Чтобы перейти к изучению классификации рода фазового перехода кристал-расплав в линейных гибкоцепных полимерах, рассмотрим поведение удельной теплоемкости $C_N(T)$ в окрестности фазового перехода. Здесь и далее вместо размера клубка макромолекулы R необходимо рассматривать число сегментов N (помним, что $R \sim N^{1/2}$). При $N \rightarrow \infty$ температура пика теплоемкости $T_c(N) \rightarrow T_m^0$ и относительное сглаживание, определяемое выражением будет стремиться к нулю.

$$\delta(N) = \frac{T_c(N) - T_m^0}{T_c(N)} \equiv \frac{\Delta T_c(N)}{T_c(N)} \quad (6)$$

Кроме того, удельная теплоемкость, в бесконечных системах будет изменяться в согласии с

$$C = At^{-\alpha}; \quad t \equiv (T_m^0 - T) / T_m^0 \quad (7)$$

Температура $T^*(N)$ вводится следующим образом: будем сдвигать температурную шкалу для конечных систем до достижения совпадения $T_c(N) = T_m^0$; тогда величина $T^*(N)$ будет определена из условия $C_N(T) = At_\delta^{-1}$, где

$$t_\delta = [T_c(N) - T] / T_c(N) \quad (8)$$

В дальнейшем полагаем, что длина корреляции $L(T)$ при подходе к T_m^0 изменяется согласно закону

$$L \approx t^{-\nu} \quad (9)$$

Тогда, можно сформулировать скейлинговую гипотезу, постановляющую, что существует только одна изменяющаяся величина $R/L \approx N^{1/2} t_\delta^\nu$ оправдывающая фазовый переход. Наиболее подходящая есть следующая скейлинговая форма удельной теплоемкости $C_N(T)$

$$C_N(T) \approx N^x \varphi(N^\nu t_\delta) \quad (10)$$

Очевидно, функция φ определяет форму сглаженной сингулярности в критической точке $T_c(N)$ для конечных значений N . Таким образом для относительного сглаживания получаем

$$\delta(N) = 1 / N^y = 1 / N^{1/2\nu} \quad (11)$$

Для определения x в уравнении (10) необходимо перейти к пределу $N \rightarrow \infty$ и сравнить результат с уравнением (7), необходимо потребовать выполнения условия

$$\varphi(N^\nu t_\delta) \approx A(N^\nu t_\delta)^{-\alpha}$$

для воспроизведения закона $t^{-\alpha}$. Кроме того, зависимость от N исчезнет если

$$x = \alpha/2\nu \tag{12}$$

Считая, что в расплаве гибкоцепного полимера отсутствует сетка межмакромолекулярных зацеплений, можно предположить, что $I_f(T_c) \approx R \approx N^{1/2}$ и, согласно уравнению

$$I_f = I^*/\alpha; \quad L^* = I^*/\alpha^2; \quad I^* = 4\sigma_e T_m^0 / \Delta h \Delta T \tag{12^*}$$

получить

$$\varepsilon(N) = \frac{T_m^0 - T_c(N)}{T_m^0} \equiv \frac{\Delta T_c(N)}{T_m^0} \approx \nu^{-1/2} \tag{13}$$

Тогда из уравнений (11) и (13) следует

$$\delta(N) / \varepsilon(N) \approx \nu^{-1-\nu/2\nu} \tag{14}$$

При $\nu < 1$ выполняется условие $\delta(N)/\varepsilon(N) \ll 1$ позволяющее утверждать, что в области перехода существует два минимума энергии Гиббса, а поэтому два устойчивых состояния каждая из которых термодинамически устойчиво по одну сторону от точки перехода и метастабильно по другую сторону. Следовательно, в соответствии с общей классификацией фазовых переходов можно точно определить превращение кристалл-расплав в линейных гибкоцепных полимерах как фазовый переход первого рода.

Анализ выражения для конечной степени кристалличности α

$$\alpha = \nu / [1 + \sqrt{\frac{3k\varepsilon}{4\sigma_e(1 - I^*/R)}}] \tag{14^*}$$

позволяет принять в качестве параметра кристаллической упорядоченности α следующую скейлинговую форму:

$$\alpha \approx \frac{(N^{1/2\nu} t_\delta)^z}{(N^{1/2\nu} t_\delta)^z + 1} \tag{15}$$

Таким образом используя уравнение (5) можно описать теплоемкость посредством выражения

$$C_N(T) \approx \frac{N^{z/2\nu} t_\delta^{z-1}}{[(N^{1/2\nu} t_\delta)^z + 1]^2} + C_a \tag{16}$$

Для конечных N при $t_\delta \rightarrow 0$ выражение (16) должно перейти в $C_{\max}(N)$, т.е. зависимость от t_δ должна исчезнуть. Этому полностью удовлетворяет условие $z = 1$. Соотношение (16) позволяет отследить изменение формы кривой $C_N(T)$ с ростом параметра N

$$C_N(T) \equiv \begin{cases} N^{-1/2\nu} t_\delta^{-2} + C_a; & t_\delta \gg N^{-1/2\nu} \\ t_\delta^{-1}; & t_\delta \approx N^{-1/2\nu} \\ N^{1/2\nu}; & t_\delta \ll N^{-1/2\nu} \end{cases} \tag{17}$$

Следует отметить, что если известна экспериментальная зависимость $C_{\max}(N)$ выражение (17) позволяет определить величину критического индекса ν . Увеличение числа сегментов, как следует из уравнения (17), меняет форму кривой теплоемкости $C_N(T)$ таким образом, что при $N \rightarrow \infty$ $C_N(T)$ асимптотически стремится к регулярности

$$C_{N \rightarrow \infty}(T) \approx T^{-1} \tag{18}$$

Поэтому соотношение (18), согласно выражению (7), позволяет определить критический индекс

$$\alpha = 1 \quad (19)$$

Соотношение (19) позволяет предположить, что фазовое превращение кристалл-расплав в линейных гибкоцепных полимерах есть переход первого порядка (в смысле П. Эренфеста).

Заключение: *Используя склейлинговые выражения для удельной теплоемкости и определяя критические показатели, приходим к выводу, что фазовый переход кристалл-расплав в линейных гибкоцепных полимерах оказывается переходом первого порядка.*

Լիտերատուրա

1. Мовсисян К.А. Расчет свободной энергии полимерных пластинчатых кристаллов. Сб. Трудов меж. нар. конф. ГГУ, 2011, стр. 27-33.
2. Fisher M.E. The theory of critical point singularities. In book: «Enrico Fermi School of phenomena», Villa Monastero, Varenna sub Lago di Como, Italy. (1970).
3. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. М.-Л., ИЛ, 1966.
4. Гаспарян Р.А., Мартынов М.А //Термокинетика структурных переходов в полимерах. СПИМаш Спб. (2002).
5. Френкель С.Я. //Высокомол. соед. А 39, 558 (1997).
6. Гаспарян Р.А., Гаспарян К.А., Мартынов М.А., Френкель С.Я. //Высокомол.соед. В 31, 391 (1989).
7. Мовсисян К.А. Изменение энтропии в гибкоцепных полимерах при изотермической кристаллизации, Ученые записки АГУ, физика, 1/2014, стр. 76-81.
8. Гаспарян Р.А., Мартынов М.А, Овсипян А.М., Френкель С.Я. //Высокомол. Соед. В 42, 2167 (2000).
9. Гаспарян Р.А., Мартынов М.А, Машков Ю.А. Мовсисян К.А. //Плавление модифицированных полимеров. Современное машиностроение. Вып. 5, с. 80 (2003) Изд.-во СПИМаш.
10. Гаспарян Р.А., Мовсисян К.А. //Термокинетика плавления модифицированных полимеров. Известия НАН Армении, Т.38, N 3, С 138 (2003).

Տվյալներ հեղինակի մասին.

Мовсисян Камо Арутюнович, канд. физ – мат наук, доцент, декан естественного факультета Горисского Государственного университета
e-mail: bnagitakangph@rambler.ru

Հոդվածը տպագրության է նրաշխարհում խմբագրական կոլեկիայի անդամ, ֆ.մ.գ.դ. Ա. Գ.Ալեքսանյանը: