

Гаспарян Роланд Абрамович, Гаспарян Оксана Роландовна, Машков Юрий Александрович,
Беляев Валентин Михайлович

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВАНИЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ-РАСПЛАВ В ЛИНЕЙНЫХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Рассмотрен вопрос о влиянии скорости нагревания на изменение удельных энтропий и теплоемкости линейных гибкоцепных полимеров в окрестности перехода кристалл-расплав. Уменьшение скорости нагревания приводит к сужению ширины перехода ΔT с одновременным ростом пика теплоемкости, что хорошо согласуется с экспериментом. Показано, что даже в случае бесконечно медленного нагрева фазовое превращение кристалл-расплав в линейных гибкоцепных полимерах оказывается "размытым" и, вне зависимости от скорости нагревания, является переходом первого рода.

Адрес статьи: www.gramota.net/materials/1/2013/5/10.html

Статья опубликована в авторской редакции и отражает точку зрения автора(ов) по рассматриваемому вопросу.

Источник

Альманах современной науки и образования

Тамбов: Грамота, 2013. № 5 (72). С. 42-45. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: www.gramota.net/editions/1.html

Содержание данного номера журнала: www.gramota.net/materials/1/2013/5/

© Издательство "Грамота"

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: www.gramota.net

Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: almanac@gramota.net

(адвокат на профессиональной основе, юрисконсульт, законные представители), а если представитель – лицо, об участии которого ходатайствует потерпевший, то только в судебном процессе у мирового судьи.

Как правило, большинство граждан, являющихся потерпевшими, не обладают юридическими знаниями, необходимыми для защиты своих прав и интересов. На стадии предварительного следствия они могут воспользоваться лишь помощью квалифицированного специалиста – адвоката, но не учитывается, что некоторые потерпевшие не имеют должного материального обеспечения для того, чтобы оплатить его услуги, потому что законодательством для них не предусмотрено участие адвоката на бесплатной основе, как, например, для подозреваемого (обвиняемого). По-нашему мнению, быть представителем потерпевшего может и лицо, не имеющее статуса адвоката, но обладающее юридическими знаниями или имеющее определенный опыт работы следователем, прокурором.

По рассматриваемой проблеме можно привести пример из практики студенческой юридической клиники «Союз», действующей при Кафедре гражданского и уголовного права и процесса в Златоустовском филиале Южно-Уральского государственного университета. В клинику обратилась пожилая женщина за юридической помощью в целях разъяснения и защиты своих прав как потерпевшей в связи с убийством ее сына и возможности привлечения студента юридического факультета либо преподавателя дисциплины «Уголовно-процессуальное право» в качестве представителя потерпевшего, причем как на стадии предварительного следствия, так и на стадии судебного разбирательства, объяснив, что нанять профессионального адвоката она в силу своего материального положения не может, а качество расследования по делу ее не удовлетворяет, грамотно составить ходатайство она не может, фактически не может в полной мере использовать свое право, предусмотренное п. 8 ч. 2 ст. 42 УПК РФ и ч. 1 ст. 45 УПК РФ. Но в ее просьбе пришлось отказать, т.к. УПК РФ явился препятствием для такого представительства.

С целью ликвидации данного пробела считаем, что на уровне закона потерпевшему необходимо предоставить право иметь как на стадии предварительного следствия, так и во время судебного разбирательства того представителя, об участии которого потерпевший заявил ходатайство, а не только адвоката.

Список литературы

1. Демченко Е. В. Участие потерпевшего и его представителя в доказывании: дисс. ... к.ю.н. М., 2001.
2. Калиновский К. Б. Уголовный процесс современных зарубежных государств. Петрозаводск: Петргу, 2000.
3. Кукель В. В. О проблемах представительства в уголовном судопроизводстве РФ // Российское правосудие. 2007. № 6.
4. Леви А. Положение потерпевшего в уголовном процессе: нужна конкретизация // Законность. 2009. № 2. С. 37-40.
5. Лупинская П. А. Уголовно-процессуальное право РФ. М.: Юрист, 2003.
6. Сероштан В. В. Зарубежный уголовный процесс в области регулирования прав участников уголовного судопроизводства // Российская юстиция. 2010. № 9. С. 22-23.
7. Уголовно-процессуальный кодекс Российской Федерации. М.: Омега-Л, 2013. 224 с.

УДК 541.64:536.7

Физико-математические науки

Рассмотрен вопрос о влиянии скорости нагревания на изменение удельных энтропий и теплоемкости линейных гибкоцепных полимеров в окрестности перехода кристалл-расплав. Уменьшение скорости нагревания приводит к сужению ширины перехода ΔT_c с одновременным ростом пика теплоемкости, что хорошо согласуется с экспериментом. Показано, что даже в случае бесконечно медленного нагрева фазовое превращение кристалл-расплав в линейных гибкоцепных полимерах оказывается «размытым» и, вне зависимости от скорости нагревания, является переходом первого рода.

Ключевые слова и фразы: полимеры; гибкоцепные полимеры; плавление полимеров; фазовые переходы; кристаллизация; энтропия.

Гаспарян Роланд Абрамович, д. ф.-м. н.

Гаспарян Оксана Роландовна

Машков Юрий Александрович, к. ф.-м. н.

Беляев Валентин Михайлович, к. ф.-м. н.

Санкт-Петербургский институт машиностроения

roland.gasparyan@yandex.ru; oxana-gasparyan@yandex.ru; yurymash@yandex.ru; valbelyaev@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВАНИЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ-РАСПЛАВ В ЛИНЕЙНЫХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ[©]

Особенность плавления полимеров заключается в том, что фазовое превращение кристалл-расплав происходит не при строго определенной температуре, как это свойственно низкомолекулярным однокомпонентным

системам, а в некотором температурном интервале [2; 7; 8]. При этом ширина перехода ΔT_c зависит от условий кристаллизации и скорости нагревания. Температурная «размытость» фазовых переходов в полимерах обусловлена различными причинами. Одна из них связана, согласно работе [2], с дисперсией толщин ламелей. Другая термодинамическая причина наличия интервала плавления ΔT_c – это фракционирование по молекулярной массе (ММ) при кристаллизации полимеров, которое приводит к «кристаллическому топоморфизму» [1], т.е. к образованию двух типов кристаллических структур при заданном молекулярном массовом распределении (ММР). В работе [5] приведена еще одна причина существования температурного интервала плавления, обусловленная потоком конформационной энтропии в процессе фазового перехода. Для идеального фазового перехода первого рода в однокомпонентной системе теплоемкость при температуре перехода должна обращаться в бесконечность. Поскольку для полимеров это не наблюдается, то классификация перехода только по форме кривой плавления, по меньшей мере, затруднительна.

Наличие в полимерах температурного интервала плавления накладывает ряд особенностей на поведение термодинамических параметров (теплоемкость, энтропия) в окрестности перехода кристалл-расплав. В частности, уменьшение скорости нагревания приводит к сужению ширины перехода ΔT_c и сопровождается ростом пика теплоемкости.

Настоящая работа посвящена теоретическому изучению вопроса о влиянии скорости нагревания на поведение термодинамических параметров в окрестности фазового превращения кристалл-расплав в линейных гибкоцепных полимерах. Это позволит получить ответ на актуальный вопрос: является ли переход кристалл-расплав в линейных гибкоцепных полимерах в пределе бесконечно медленного нагрева идеальным фазовым переходом первого рода, подобно переходу в низкомолекулярной однокомпонентной системе?

Процесс плавления, как указывалось выше, сопровождается потоком конформационной энтропии в «микрообласть» («микрообластью» именуется область, включающая в себя кристаллит и валентно связанную с ним аморфную прослойку). При этом кинетика релаксации конформационной энтропии в процессе плавления полимера описывается соотношением [Там же]

$$\Delta S_e(t) = \Delta S_{ek} \exp(-t/\tau_n), \quad (1)$$

где τ_n – время релаксации конформационной энтропии при плавлении; ΔS_{ek} – изменение конформационной энтропии, которое претерпевает аморфная прослойка, когда растущий кристаллит, валентно связанный с ней, в процессе кристаллизации достигает толщины l и площади сечения S . Время t , отсчитанное с момента начала плавления, обратно пропорционально скорости нагревания. Следует отметить, что ΔS_{ek} зависит от условий кристаллизации. Если допустить, что в процессе изотермической кристаллизации ($\text{grad } T = 0$) можно пренебречь диссипативными процессами, происходящими внутри «микрообласти» (т.е. производством энтропии), то конформационная энтропия будет изменяться с течением времени кристаллизации t' из-за наличия оттока энтропии I_s из «микрообласти» наружу. Обозначив время релаксации оттока энтропии в процессе изотермической кристаллизации как τ_k , нетрудно записать $I_s = [\Delta S_{ek}(t') - \Delta S_{em}] / \tau_k$. Тогда, используя уравнение баланса энтропии, получим соотношение, описывающее кинетику релаксации $\Delta S_{ek}(t')$ в процессе изотермической кристаллизации:

$$\Delta S_{ek}(t') = \Delta S_{em} [1 - \exp(-t'/\tau_k)] \quad (2)$$

Когда растущий в «микрообласти» кристаллит достигает максимально возможной при данной температуре T_k изотермической кристаллизации толщины $l_m(T_k)$, аморфная прослойка, валентно связанная с ним, претерпевает максимальное изменение конформационной энтропии ΔS_{em} . В дальнейшем будем искать функциональную зависимость ΔS_{ek} от достигнутой к моменту времени t' толщины кристаллита $l(t')$. Тогда вместо выражения (2) необходимо записать соотношение, описывающее кинетику роста

$$l(t') - l^* = (l_m - l^*) [1 - \exp(-t'/\tau_l)], \quad (3)$$

где l^* – критическая толщина кристаллического зародыша; τ_l – время релаксации толщины кристаллита в процессе кристаллизации.

В процессе образования и дальнейшего роста кристаллита в полимерах с высокой ММ (т.е. при наличии в расплаве полимера сетки зацеплений макромолекул) межмакромолекулярные зацепления должны среликсировать в межкристаллическую аморфную прослойку. Скапливаясь в аморфной прослойке, они будут оказывать на растущий кристаллит осмотическое давление $P = n_e k T L / (L - l)$ (n_e – концентрация зацеплений макромолекул; L – суммарная толщина кристаллита и прилегающей к нему аморфной прослойки; k – постоянная Больцмана). Тогда, учитывая в ΔS_{ek} вклад, обусловленный этим давлением, получим

$$\Delta S_{ek}(t') = -\sigma_o \frac{Sl(t')}{L - l(t')} - n_e k T S l \ln \frac{L}{L - l(t')}, \quad (4)$$

где параметр σ_o , согласно работе [4], определяется соотношением

$$\sigma_o = 3k\varepsilon/a, \quad (5)$$

где ε – относительное число аморфных участков цепей, валентно связанных с растущим кристаллитом и конформационно препятствующих его росту; a – эффективная площадь поперечного сечения сегмента макромолекулы. С учетом (4) термодинамический потенциал образования кристаллита в «микрообласти» примет вид

$$\Delta g = 2\sigma_T S + c\sigma_o \sqrt{Sl} - \Delta h(1 - T/T_m^o)Sl + \sigma_o T \frac{Sl}{L - l} + n_e k T S l \ln \frac{L}{L - l}, \quad (6)$$

где σ_T , σ_o – удельные торцевая и боковая поверхностные энергии; Δh , T_{nl}^o – удельная энтальпия и температура плавления идеального макроскопического кристалла. Подставляя выражение (6) в условия экстремума $(\partial \Delta g / \partial l)_{LS} = 0$ и $(\partial \Delta g / \partial S)_{LS}$, после несложных преобразований получим соотношение, описывающее линию фазового перехода в плоскости (S, L)

$$2\sigma_T - \frac{c\sigma_o l}{2\sqrt{S}} - \sigma_o T \left(\frac{l}{L-l} \right)^2 - n_e k T L \left(\frac{l}{L-l} - \ln \frac{L}{L-l} \right) = 0 \quad (7)$$

Прежде чем перейти к описанию поведения термодинамических параметров в окрестности фазового превращения кристалл-расплав, остановимся на механизме разрушения кристаллического состояния в полимерах в процессе плавления. Для релаксации конформационной энтропии, описываемой соотношением (1), кристаллит в процессе плавления должен разбиться в поперечном направлении, чтобы в образовавшиеся аморфные прослойки сбросить как зацепления макромолекул, так и поток конформационной энтропии. Нетрудно понять, что такой механизм разрушения кристаллического состояния полимера, согласно (7), равносильно разрушению межкристаллитных корреляций. Это приводит к увеличению средней суммарной толщины кристаллита и прилегающей к нему аморфной прослойки $L(t)$ при неизменном значении толщины кристаллита. Если ввести удельный термодинамический потенциал как $\Delta G = (1/LS)\Delta g$, то величина $\alpha(t) = l_m/L(t)$ будет характеризовать степень кристаллического упорядочения полимера в процессе плавления. Для полимеров, закристаллизованных в изотермических условиях, в предположении, что кристаллиты, согласно (3), достигли максимально возможной для данной температуры T_k толщины $l_m(T_k)$, кинетика уменьшения параметра порядка $\alpha(t)$ существенно зависит от выбора режима нагрева. В случае высоких скоростей нагревания, когда невозможны процессы перекристаллизации, разрушение кристаллического состояния происходит в температурном интервале от T_k до $T_{nl.1}$, при этом температура плавления, согласно (7), определяется из условия

$$2\sigma_T - \frac{c\sigma_o l_m(T_k)}{2[S^*(T_{nl.1})]^{1/2}} = 0 \quad (8)$$

Используя выражение для критической площади поперечного сечения кристаллического зародыша $[S^*(T_{nl.1})]^{1/2} = c\sigma_o T_{nl}^o (T_{nl}^o - T_{nl.1})$, получим

$$T_{nl.1} = T_{nl}^o \left[1 - \frac{4\sigma_T}{l_m(T_k)\Delta h} \right] \quad (9)$$

В обратном случае, т.е. в режиме бесконечно медленного нагрева, процесс плавления будет сопровождаться процессом перекристаллизации от T_k до T_{co} . Максимальная температура T_{co} , при которой еще возможно возникновение кристаллического состояния в полимере, определяется из условий минимума удельного термодинамического потенциала [Там же] $(\partial \Delta G / \partial L)_{l=l_m} = 0$ и соотношения (7) в пределе $\sqrt{S}/l \rightarrow \infty$, приводящих к уравнению

$$\frac{\Delta h \Delta T}{T_{nl}^o} = l_m - \frac{2\sigma_o T}{(1-\alpha_m)^2} + n_e k T L \ln \frac{1}{1-\alpha_m} = 0 \quad (10)$$

Толщина кристаллита при этом, согласно (3), растет, и T_{co} достигает максимально возможного значения $l_m(T_{co})$, равного, как следует из уравнения (10), $2\sigma_o/n_e k$. Далее процесс разрушения протекает в интервале температур от T_{co} до $T_{nl.2}$, так же как и при высоких скоростях нагревания. Тогда температура плавления полимера в пределе бесконечно медленного нагрева определится из соотношения

$$T_{nl.2} = T_{nl}^o \left[1 - \frac{4\sigma_m}{l_m(T_{co})\Delta h} \right] \quad (11)$$

Так как $l_m(T_{co})$ является конечной величиной, то, согласно выражению (11), выполняется соотношение $T_{nl.2} < T_{nl}^o$. Следует отметить, что вышеописанный механизм разрушения кристаллического состояния полимера согласуется с экспериментальными кривыми дифференциального термического анализа полимеров, на которых наблюдалось несколько пиков плавления вследствие отжига в процессе нагревания [2].

Используя определение удельного термодинамического потенциала $\Delta G = (1/LS)\Delta g$, а также выражение (6), нетрудно получить соотношение, описывающее кинетику изменения удельной энтропии в окрестности фазового перехода кристалл-расплав в линейных гибкоцепных полимерах

$$\Delta S = \frac{\Delta h}{T_{nl}^o} \alpha + \frac{\sigma_o}{L} \frac{\alpha}{1-\alpha} + n_e k \ln \frac{1}{1-\alpha} \quad (12)$$

При получении соотношения (12) использовалось определение параметра кристаллического порядка $\alpha(t) = l_m/L(t)$. Учитывая, что в процессе плавления l_m не изменяется, и, ограничиваясь в соотношении (12) величинами первого порядка малости по $\alpha(t)$, получим

$$\Delta S = \left(\frac{\Delta h}{T_{nl}^o} + n_e k \right) \alpha \quad (13)$$

Выражение для удельной теплоемкости в окрестности фазового превращения кристалл-расплав в гибкоцепных полимерах, согласно выражению (13), имеет вид

$$\Delta c_p = -T \frac{\Delta h}{T_{nl}^0} + n_e k \frac{\partial \alpha}{\partial T} \quad (14)$$

Соотношение (10) позволяет проследить за поведением параметра кристаллического упорядочения $\alpha(t)$ в окрестности фазового перехода. Заметим, что уменьшение скорости нагревания приводит к сужению ширины ΔT_c фазового перехода. Тогда, согласно соотношению (14), при уменьшении скорости нагревания должен наблюдаться рост пика теплоемкости, что хорошо согласуется с экспериментом [2; 7; 8]. Вместе с тем, даже при бесконечно медленном нагреве ширина перехода остается конечной величиной, и теплоемкость при температуре перехода не обращается в бесконечность. Таким образом, фазовый переход кристалл-расплав в линейных гибкоцепных полимерах, независимо от скорости, оказывается «размазанным», подобно переходам, наблюдаемым в конечных системах [6]. При выполнении условия $\Delta T_c \ll T_{nl}^0 - T_{nl}$, как показано в работе [3], фазовый переход кристалл-расплав в гибкоцепных полимерах оказывается переходом первого рода. В заключение заметим, что на фазовой диаграмме Гиббса линия для кристаллического состояния, согласно соотношениям (6) и (3), должна быть заменена «фазовым коридором», природа которого обусловлена термокинетическими (см. соотношение (2)), а не термодинамическими причинами, как в случае «кристаллического топоморфизма» [1]. Если к тому же учесть «размазанность» фазовых переходов, наблюдаемых в полимерах в процессе плавления, то четко фиксированная температура плавления (линия на графике) должна быть заменена неправильным четырехугольником, образуемым пересечением двух фазовых коридоров. Для уменьшения величины неопределенности ΔT_c в определении температуры плавления, как указывалось выше, необходимо осуществлять плавление полимера в режиме бесконечно медленного нагрева, т.е. переход должен протекать вдоль фазовой траектории равновесных состояний кристалл-расплав для температур $T(t)$, достигнутых к моменту времени t после начала плавления. Следует также заметить, что в случае конечной скорости нагревания фазовая траектория плавления зависит от степени завершенности кристаллического перехода (см. соотношение (2)) в исследуемых образцах и как бы включает в себя «память» о кристаллическом состоянии.

Список литературы

1. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. Л., 1990. С. 98.
2. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Наука, 1984. Т. 3. 434 с.
3. Гаспарян Р. А., Баранов В. Г., Мартынов М. А., Френкель С. Я. Определение термодинамических параметров в окрестности фазового перехода кристалл-расплав в гибкоцепных полимерах // Высокомолекулярные соединения Б. 1992. Т. 34. № 6. С. 63.
4. Гаспарян Р. А., Гаспарян К. А., Мартынов М. А., Френкель С. Я. Влияние молекулярной массы на термодинамику кристаллизации гибкоцепных полимеров // Высокомолекулярные соединения Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 391.
5. Гаспарян Р. А., Гаспарян О. Р., Машков Ю. А. Плавление модифицированных полимеров // Альманах современной науки и образования. Тамбов: Грамота, 2011. № 4. С. 59-61.
6. Дайсон Ф., Монролл Э., Кац М., Фишер М. Устойчивость и фазовые переходы. М.: Наука, 1973. С. 327.
7. Манделькери Л. Кристаллизация полимеров. М.: Наука, 1966. 333 с.
8. Марихин В. А., Берштейн В. А., Егоров В. М., Мясникова Л. П. Термодинамические характеристики ламелей и их поверхности в блочном полиэтилене по данным дифференциальной сканирующей калориметрии // Высокомолекулярные соединения А. 1991. Т. 33. № 11. С. 391.

УДК 372.851

Педагогические науки

В данной статье изучается вопрос организации домашних заданий по математике в условиях современной школы. Автор предлагает уйти от традиционного способа задания на дом упражнений по учебнику к новому, когда задания выдаются на карточках, одинаковые для всех или дифференцированные. Также автором сравниваются оба способа, выявляются плюсы и минусы каждого из них.

Ключевые слова и фразы: домашнее задание; школа; математика; индивидуальные задания; карточки; дифференцированный подход.

Герасимова Дарья Дмитриевна

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
polly_spb@rambler.ru

ОРГАНИЗАЦИЯ ДОМАШНИХ ЗАДАНИЙ ПО МАТЕМАТИКЕ В СОВРЕМЕННОЙ ШКОЛЕ[©]

Домашние задания по математике – неотъемлемая составляющая обучения математике в школе. Учащимся необходимо выполнять домашнюю работу в целях закрепления материала, пройденного на уроке, выявления