Гаспарян Роланд Абрамович, Беляев Валентин Михайлович, Боборыкина Екатерина Николаевна, Машков Юрий Александрович

К ТЕОРИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ-РАСПЛАВ В ЛИНЕЙНЫХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Термодинамическая теория плавления полимеров, представленная в данной статье, позволяет отследить поведение теплоемкости в области фазового перехода кристалл-расплав. Характер изменения теплоемкости, в свою очередь, дает необходимую информацию для классификации фазового перехода. В работе показано, что в соответствии с общей классификацией фазовых переходов, переход кристалл-расплав в линейных гибкоцепных полимерах является переходом первого рода.

Адрес статьи: www.gramota.net/materials/1/2016/1/5.html

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

Источник

Альманах современной науки и образования

Тамбов: Грамота, 2016. № 1 (103). С. 24-27. ISSN 1993-5552.

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

Содержание данного номера журнала: www.gramota.net/materials/1/2016/1/

© 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

УДК 541.64:536.7
Физико-математические науки

Термодинамическая теория плавления полимеров, представленная в данной статье, позволяет отследить поведение теплоемкости в области фазового перехода кристалл-расплав. Характер изменения теплоемкости, в свою очередь, дает необходимую информацию для классификации фазового перехода. В работе показано, что в соответствии с общей классификацией фазовых переходов, переход кристалл-расплав в линейных гибкоцепных полимерах является переходом первого рода.

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

Гаспарян Роланд Абрамович, д. ф.-м. н., профессор
Беляев Валентин Михайлович, к. ф.-м. н., доцент
Боборыкина Екатерина Николаевна, к. ф.-м. н., доцент
Машков Юрий Александрович, к. ф.-м. н., доцент
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
roland.gasparyan@yandex.ru; valbelyaev@yandex.ru; ecatnic@rambler.ru; yurymash@yandex.ru

К ТЕОРИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ-РАСПЛАВ В ЛИНЕЙНЫХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Кристаллическая структура характеризуется двумя длинами, связанными с порядком: «микроскопической», являющейся периодом кристаллической решетки, и «макроскопической» L^*, являющейся большим периодом, наблюдаемым методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Вследствие ограниченности L^* фазовый переход кристалл-расплав в полимерных системах, как в любых ограниченных системах, становится размытым [7]. Учитывая, что крупномасштабный параметр порядка L^* также сопровождается нарушением пространственной симметрии, классификация фазового перехода становится, по крайней мере, сомнительной [4].

Как было показано в работе [8], кристаллизация и плавление полимеров сопровождаются 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.

В процессе зарождения и дальнейшего роста кристаллита прилегающая к нему аморфная прослойка, из-за цепочечного строения макромолекул оказавшись валентно связанной с кристаллитом, будет подвергаться конформационным изменениям. В свою очередь конформационные изменения, протекающие в аморфной прослойке, будут влиять на растущий кристаллит. Таким образом, в микрообласти, включающей в процессе кристаллизации кристаллит и валентно связанную с ним аморфную прослойку, в результате существования обратной связи возможен обмен потоками конформационной энтропии. Следовательно, кристаллит и прилегающая к нему аморфная прослойка не могут быть, каждая в отдельности, рассмотрены как термодинамические замкнутые системы. С другой стороны, в приближении отсутствия обратной связи между областями, включающими в себя кристаллит и валентно связанную с ним аморфную прослойку, их можно рассматривать с термодинамических позиций как замкнутые системы. В связи с этим термодинамический потенциал (энергия Гиббса) образования кристаллита с площадью поперечного сечения S и толщиной l в микрообласти при заданной температуре T изотермической кристаллизации может быть представлен в виде

$$\Delta g = 2\sigma_T S + c\sigma_б \sqrt{S} l - \Delta h(1 - T/T_m^0) Sl - T\Delta S_a , \qquad (1)$$

где σ_T, $\sigma_б$ – удельные торцевая и боковая поверхностные энергии; Δh, T_m^0 – удельная энтальпия и температура плавления идеального макроскопического кристалла; c – константа, определяемая формой кристалла. Изменение конформационной энтропии аморфной прослойки в микрообласти, ΔS_a, в процессе кристаллизации, согласно [2; 3], имеет вид

$$T\Delta S_a = \sigma \frac{Sl}{(L - l)}; \quad \sigma = \frac{3k\varepsilon T}{2a} , \qquad (2)$$

где k – постоянная Больцмана; ε – относительное число аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом и конформационно препятствующих его росту; a – эффективная площадь сечения макромолекулы; L – длина микрообласти вдоль оси «с» кристаллита.

Подставляя уравнение (1) с учетом соотношения (2) в условия экстремума $\left(\partial \Delta g / \partial l\right)_{L,S} = 0$; $\left(\partial \Delta g / \partial S\right)_{L,l} = 0$, получим выражение

$$2\sigma_T - \frac{c\sigma_б}{2\sqrt{S}} - \sigma\left(\frac{l}{L - l}\right)^2 = 0 , \qquad (3)$$

описывающее траекторию кристаллизации в плоскости $(\sqrt{S}, l)$.

Процесс (термического) разрушения кристаллического состояния гибкоцепного полимера при заданной температуре T_c в предположении, что для ламеллярных кристаллитов справедливо условие $\sqrt{S_k}/l_k \to \infty$ (S_k – конечная площадь поперечного сечения ламеллярного кристаллита, l_k – 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. Представляя удельный термодинамический потенциал, включающий в себя кристаллит и валентно связанную с ним аморфную прослойку, в виде $\Delta G = (1/LS)\Delta g$, из уравнения (3) получаем $\alpha = l_k / L$. Стоит отметить, что $\alpha \sim \rho_k - \rho_a$; ρ_k и ρ_a – плотности кристаллической и аморфной фаз полимера, где данная величина обозначает изменение степени кристалличности в процессе плавления. Соответствующая кинетика понижения порядка (α) зависит от выбора условий нагрева. При высоких скоростях нагревания, когда отсутствуют процессы перекристаллизации, кристалличность разрушается при изменении температуры от T_c до T_{m1}. Для определения температуры плавления мы используем фазовое равновесие между частично кристаллическим и полностью аморфным состоянием $\Delta G = 0$ $(L \to \infty)$, а также условие фазового равновесия между кристаллической и аморфной областями внутри микрообласти. Равновесие внутри микрообласти установится, когда площадь поперечного сечения кристаллита $S(t)$, уменьшаясь, достигнет величины $S^*(T_{m1})$. Температура T_{m1}, согласно уравнению (3), определяется из условия

$$2\sigma_T - \frac{c\sigma_б l_k(T_c)}{2\sqrt{S^*(T_{m1})}} = 0 . \qquad (4)$$

Подставляя выражение для критического поперечного сечения кристаллического зародыша в виде $\sqrt{S^*(T_{m1})} = c\sigma_б T_m^0 / [\Delta h(T_m^0 - T_{m1}]$, получаем [1]:

$$T_{m1} = T_m^0 \left[1 - \frac{4\sigma_T}{l_k(T_c)\Delta h} \right] . \qquad (5)$$

При бесконечно медленной скорости нагревания плавление будет сопровождаться процессом перекристаллизации в области $T_c \div T_{c0}(R)$, $T_{c0}(R)$ – максимальная температура, при которой еще возможно возникновение микродвухфазного кристаллического состояния. При этом толщина кристаллита достигает максимально возможного значения $l_k(T_{c0})$. Далее разрушение кристалличности протекает таким же образом, как при высоких скоростях нагревания. Температура плавления T_{m2} определяется выражением [Там же]

$$T_{m2} = T_m^0 \left[1 - \frac{4\sigma_T}{l_k(T_{c0})\Delta h} \right] . \qquad (6)$$

Выражение для изменения теплоемкости при плавлении гибкоцепного полимера приведено в виде [Там же]

$$\Delta S = \left(\Delta h / T_m^0\right)\alpha; \;\; \Delta c_p = -\left(T\Delta h / T_m^0\right)\partial\alpha / \partial T . \qquad (7)$$

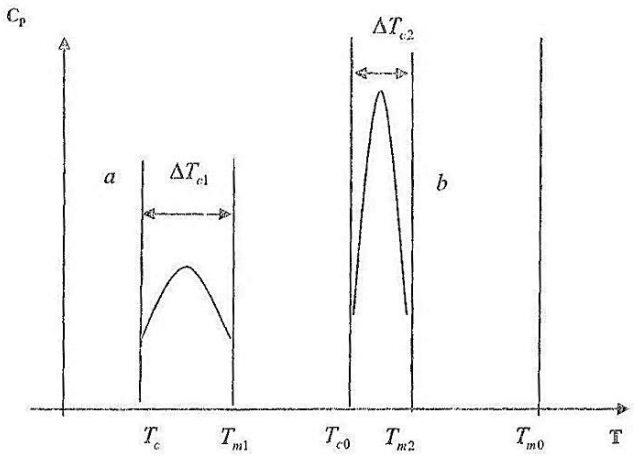

Рис. 1. *Поведение удельной теплоемкости в процессе плавления. Высокая (кривая a) и малая (кривая b) скорости нагревания*

Как следует из Рис. 1, уменьшение скорости нагревания приводит к сужению ширины фазового перехода с одновременным ростом пика теплоемкости, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [5].

Так как фазовый переход кристалл-расплав в линейных гибкоцепных полимерах оказывается «размытым», то мы имеет дело с переходом непрерывного типа. Поэтому при классификации порядка перехода будем использовать терминологию, предложенную М. Е. Фишером [6]. Для этого обратимся к теории удельной теплоемкости $c_N(T)$ в окрестности фазового перехода. Здесь и далее вместо размера клубка макромолекулы R необходимо рассматривать число сегментов N (отметим, что $R \sim N^{1/2}$). При $N \to \infty$ температура пика теплоемкости $T_c(N) \to T_m^0$ и относительное сглаживание, определяемое выражением

$$\delta(N) = \frac{T_c(N) - T^*(N)}{T_c(N)} \equiv \frac{\Delta T^*(N)}{T_c(N)}, \tag{8}$$

будет стремиться к нулю.

Кроме того, удельная теплоемкость в бесконечных системах будет изменяться по закону

$$c = At^{-\alpha}; \quad t \equiv (T_m^0 - T)/T_m^0. \tag{9}$$

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 $c_N(T) = At_\delta^{-\alpha}$, где

$$t_\delta = \left[T_c(N) - T\right]/T_c(N). \tag{10}$$

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

$$L \approx t^{-\nu}. \tag{11}$$

Тогда можно сформулировать скейлинговую гипотезу в виде утверждения, что существует единственная переменная величина $R/L \approx N^{1/2}t_\delta^\nu$, обеспечивающая фазовый переход. Наиболее подходящей будет следующая скейлинговая форма записи выражения для удельной теплоемкости:

$$c_N(T) \approx N^x \phi(N^y t_\delta). \tag{12}$$

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

$$\delta(N) = 1/N^y = 1/N^{1/2\nu}. \tag{13}$$

Для определения x в уравнении (12) следует перейти к пределу $N \to \infty$ и сравнить результат с выражением (9); необходимо потребовать выполнения условия

$$\phi(N^y t_\delta) \approx A(N^y t_\delta)^{-\alpha}$$

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

$$x = \alpha/2\nu. \tag{14}$$

Считая, что в расплаве отсутствует сетка межмакромолекулярных зацеплений, можно предположить, что $l_k(T_c) \approx R \approx N^{1/2}$. Тогда, согласно соотношениям [2; 3]:

$$l_k = l^*/\alpha_k; \quad L^* = l^*/\alpha_k^2; \quad l^* = 4\sigma_T T_m^0/\Delta h \Delta T,$$

где α_k – конечная степень кристалличности, $\Delta T = T_m^0 - T_c$, что позволяет получить

$$\varepsilon(N) = \frac{T_m^0 - T_c(N)}{T_m^0} \equiv \frac{\Delta T_c(N)}{T_m^0} \approx N^{-1/2}. \tag{15}$$

Из уравнений (13)-(15) следует

$$\delta(N)/\varepsilon(N) \approx N^{-(1-\nu)/2\nu}. \tag{16}$$

При $\nu < 1$ выполняется условие $\frac{\delta(N)}{\varepsilon(N)} << 1$, позволяющее утверждать, что в области существуют два минимума энергии Гиббса, а поэтому два устойчивых состояния, каждое из которых термодинамически устойчиво по одну сторону от точки перехода и метастабильно – по другую сторону. Следовательно, в соответствии с общей классификацией фазовых переходов, можно утверждать, что фазовый переход кристалл-расплав в линейных гибкоцепных полимерах является переходом первого рода.

Анализ выражения для конечной степени кристалличности α_k

$$\alpha_k = \frac{1}{\left[1 + \sqrt{\frac{3k\varepsilon T}{4\sigma_T a(1 - 2l^*/R)}}\right]}$$

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

$$\alpha \approx \frac{(N^{1/2}\nu t_\delta)^z}{1 + (N^{1/2}\nu)^z}. \tag{17}$$

Тогда, используя уравнение (7), теплоемкость можно описать с помощью выражения

$$c_N(T) \approx \frac{N^{z/2\nu} t_\delta^{z-1}}{\left[(N^{1/2\nu} t_\delta)^z + 1\right]^2} + c_a \,. \qquad (18)$$

Для конечных N при $t_\delta \to 0$ выражение (18) должно перейти в $c_{\max}(N)$, т.е. зависимость от t_δ должна исчезнуть. Этому полностью удовлетворяет условие $z = 1$. Соотношение (18) позволяет проследить за изменением выражения $c_N(T)$ с ростом параметра N:

$$C_N(T) \cong \begin{cases} N^{1/2\nu} t_\delta^{-2} + C_a; & t_\delta >> N^{-1/2\nu} \\ t_\delta^{-1}; & t_\delta \approx N^{-1/2\nu} \\ N^{1/2\nu}. & t_\delta << N^{-1/2\nu} \end{cases} \qquad (19)$$

Необходимо отметить, что если известна экспериментальная зависимость $c_{\max}(N)$, выражение (19) позволяет определить значение критического индекса ν. Рост числа сегментов, как следует из уравнений (19), видоизменяет форму кривой теплоемкости $c_N(T)$ таким образом, что при $N \to \infty$ величина $c_N(T)$ асимптотически стремится к закономерности

$$c_{N\to\infty}(T) \approx t^{-1}. \qquad (20)$$

Соотношение (20), совместно с выражением (9), позволяет определить критический индекс

$$\alpha = 1. \qquad (21)$$

Соотношение (21) позволяет предположить, что фазовый переход кристалл-расплав в линейных гибкоцепных полимерах является переходом первого порядка.

Список литературы

1. **Гаспарян Р. А., Гаспарян О. Р., Машков Ю. А.** Фазовый переход кристалл-расплав в гибкоцепных полимерах в процессе скорости нагревания // Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции «Вопросы образования и науки: теоретический и методический аспекты» (31 мая 2014 г.): в 2-х ч. Тамбов, 2014. Ч. 2. С. 54-56.
2. **Гаспарян Р. А., Мартынов М. А., Гаспарян О. Р.** Кристаллизация и плавление полимеров. СПб.: Изд-во СПИМаш, 2009. 92 с.
3. **Гаспарян Р. А., Френкель С. Я.** Термокинетика кристаллизации гибкоцепных полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1997. Т. 39. № 5. С. 832-847.
4. **Мандельнерн Л.** Кристаллизация полимеров. М. – Л.: Химия, 1966. 337 с.
5. **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. Серия А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1983-1991.
6. **Фишер М. Е.** Природа критического состояния. М.: Мир, 1968. 224 с.
7. **Fisher M. E.** The Theory of Critical Point Singularities // Enrico Fermi School of Phenomena. Varenna (Italy), 1970. P. 1-99.
8. **Poddubny V. I., Baranov V. G., Frenkel S. Ya.** Pre-Transition Phenomena in the Crystallization and Melting of Flexible-Chain Polymers // Acta Polymerica. 1986. Vol. 37. P. 329-331.

ON THE THEORY OF PHASE TRANSITION CRYSTAL-MELT IN LINEAR FLEXIBLE-CATENARY POLYMERS

Gasparyan Roland Abramovich, Doctor in Physical-Mathematical Sciences, Professor
Belyaev Valentin Mikhailovich, Ph. D. in Physical-Mathematical Sciences, Associate Professor
Boborykina Ekaterina Nikolaevna, Ph. D. in Physical-Mathematical Sciences, Associate Professor
Mashkov Yurii Aleksandrovich, Ph. D. in Physical-Mathematical Sciences, Associate Professor
Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University
roland.gasparyan@yandex.ru; valbelyaev@yandex.ru; ecatnic@rambler.ru; yurymash@yandex.ru

The thermodynamical theory of polymers melting presented in this article allows keeping track of thermal capacity behaviour in the phase transition crystal-melt. The character of the thermal capacity change, in turn, provides necessary information for the classification of the phase transition. In the paper the authors show that in accordance with the general classification of phase transitions the transition crystal-melt in linear flexible-catenary polymers is a first-order one.

Key words and phrases: polymers; flexible-catenary polymers; melting of polymers; phase transitions; crystallization; entropy.