

Камо МОВСИЯН

к.ф.м.н., доцент, кафедра физики Горисского Государственного университета

e-mail: gphfizika@mail.ru

ПОВЕДЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ - РАСПЛАВ

Изучен фазовый переход кристалл-расплав в линейных гибкоцепных полимерах. Оценены изменения удельной теплоемкости в окрестности перехода кристалл-расплав и показано, что возрастание скорости нагрева ведет к уменьшению интервала температуры перехода и одновременно к росту максимума теплоемкости, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Чтобы определить род перехода, необходимо использовать скейлинговые выражения для удельной теплоемкости. Главным образом определяем критические показатели и приходим к неинтуитивному выводу, состоящему в том, что фазовый переход кристалл-расплав в линейных гибкоцепных полимерах как первого рода согласно классификации Ландау и первого порядка согласно классификации Эренфеста.

Ключевые слова: плавление, фазовый переход, кристаллизация, теплоемкость, энтропия, скорость нагрева, степень кристалличности, конформация, молекулярный вес.

Գ. Մովսիսյան

ՋԵՐՄՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՎԱՐՔԸ ԴՎՈՒՆ ՇՂԹԱՆԵՐՈՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐՈՒՄ ԲՅՈՒՐԵՂ – ՀԱՆՈՒՅԹ ՓՈԽԱՅԻՆ ԱՆՑՄԱՆ ՏՐՈՒՅԹՈՒՄ

Ուսումնասիրված և գնահատված են տեսակարար ջերմունակության փոփոխությունները բյուրեղ-հալույթ փուլային անցման շրջակայքում և ցույց է տրված, որ տաքացման արագության մեծացումը բերում է անցման ջերմաստիճանային միջակայքի փոքրացմանը ու միաժամ – մանակ ջերմունակության մաքսիմումի աճին, որը լավ համաձայնեցվում է փորձական արդյունքների հետ: Գլխավորապես որոշվում են կրիտիկական պարամետրերը, որի արդյունքում հանգում ենք ոչ ինտուիտիվ եզրակացության՝ բյուրեղ-հալույթ փուլային անցումը գծային ձևին շղթաներով պոլիմերներում հանդիսանում է առաջին սեռի՝ համա-ձայն Լանդաուի դասակարգման և առաջին կարգի՝ ըստ Էրենֆեստի:

Բանալի բառեր. հալում, փուլային անցում, բյուրեղացում, ջերմունակություն, էնթալպիա, տաքացման արագություն, բյուրեղացման աստիճան, կոնֆորմացիա, մոլեկուլային կշիռ:

K. Movsisyan

**BEHAVIOR OF THE THERMAL CAPACITY FLEXIBLE POLIMERS
IN PASSING FROM CRYSTAL HOTMELT**

The phase and the changes of heat capacity in the vicinity of crystal – melt transition is evaluated, and it is shown that the increase of rate of heating leads to the narrowing of transition temperature range and simultaneously to increase of the heat capacity peak, in fair accord with experimental data. Since, therefore, the transition happens to be of the „continuous „ type, to specific heat and entropy. Thus we determine the critical indexes transition crystal – melt in linear flexible chain polymers in bath of the first order according to Landau classification and of first range according to Ehrenfest's classification.

Kew words: deliquescence, change in phase, crystallization, thermal capacity, entropy, rate of heating, proportion of crystals, conformation, molecular weight.

Известно, что гибкоцепные полимеры характеризуются малыми величинами термодинамических и кинетических сегментов. При плавлении полимеров кристаллографическая решетка разрушается тепловым движением, вследствие чего изменяется взаимное расположение молекул и термодинамические свойства вещества, т.е. происходит фазовый переход, который сопровождается изменением внутренней энергии, объема, энтропии и тепловым эффектом.

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 [1]. 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 [2] (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[3].

В работах [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 междокристаллитных 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 $\alpha \sim \rho_c - \rho_a; \rho_c$ 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 нагрева 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 $(\sqrt{S}, l)$ имеет вид

$$2\sigma_e - c\sigma_1 l / 2\sqrt{S} - \sigma l^2 / (L - l)^2 = 0, \quad (1)$$

Тогда температура плавления T_{m1} в соответствии с уравнением (15) определяется из условия

$$2\sigma_e - \frac{c\sigma_1 l_f(T_c)}{2\sqrt{S^*(T_{m1})}} = 0 \quad (2)$$

При T_{m1} все черты кристалличности должны исчезнуть и в данном отношении это соответствует определению равновесной температуры плавления Манделькерна [2]. Подставляя теперь выражение для критического поперечного сечения кристаллического зародыша в виде $\sqrt{S^*(T_{m1})} = c\sigma_1 T_m^0 / [\Delta h(T_m^0 - T_{m1})]$ получаем

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

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 $l_f(T_{co})$. В дальнейшем разрушение кристалличности происходит между T_{co} и T_{m2} таким же образом как и при высоких скоростях нагрева. Температура плавления T_{m2} определяется выражением

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

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

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

Теперь об экспериментальных результатах:

Рис. 1 иллюстрирует качественное поведение удельной теплоемкости в области фазового перехода кристалл – расплав в зависимости от скорости нагревания. Видно, что рост скорости нагревания ведет к сужению ширины перехода с одновременным ростом пика теплоемкости, что хорошо согласуется с другими экспериментальными данными[2].

Чтобы перейти к изучению классификации рода фазового перехода кристалл-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 (помня, 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

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

которые будет стремиться к нулю.

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

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

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 $C_N(T)$

$$C_N(T) \approx N^x \phi(N^y t_\delta) \quad (10)$$

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

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

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

$$x = \alpha/2\nu \quad (12)$$

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

$$d_a = d^* \cdot \alpha_f \quad \text{ж} \quad L^* = d^* \cdot \alpha_f^2 \quad \text{ж} \quad d^* = 4\sigma_y E_b^0 \cdot \Delta p \Delta T \quad (12^*)$$

получить

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

Тогда из уравнений (11) и (13) следует

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

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_f

$$\alpha_f = 1 / [1 + \sqrt{\frac{3k\epsilon T}{4\sigma_e a(1 - 2l^*/R)}}] \quad (14^*)$$

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} & (N^{-1/2\nu} t_\delta^{-2} + C_a; \quad t_\delta \gg N^{-1/2\nu} \\ & \quad | \\ & C_N(T) \cong \begin{cases} t_\delta^{-1}; & t_\delta \approx \end{cases} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & N^{-1/2\nu} \\ & \left(N^{1/2\nu} ; \quad t_{\delta} \ll N^{-1/2\nu} \right) \end{aligned} \quad (17)$$

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

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

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).

На рис. 2 приведено изменение формы кривой удельной теплоемкости в линейных гибкоцепных полимерах в области фазового перехода кристалл – расплав, зависящее от числа сегментов Куна в макромолекуле ($N_2 > N_1$). Пунктирные линии относятся к асимптотическому поведению $C_N(T)$ при $N \rightarrow \infty$; одна из линий соответствует шкале нормальных температур, другая – сдвигается таким образом, что $T_c = T_m^0$.

Заключение:

1. 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.
2. Графики экспериментальных результатов наглядно показывают, что возрастание скорости нагрева ведет к уменьшению интервала температуры перехода и одновременно к росту максимума теплоемкости, что хорошо согласуется с другими экспериментальными данными.

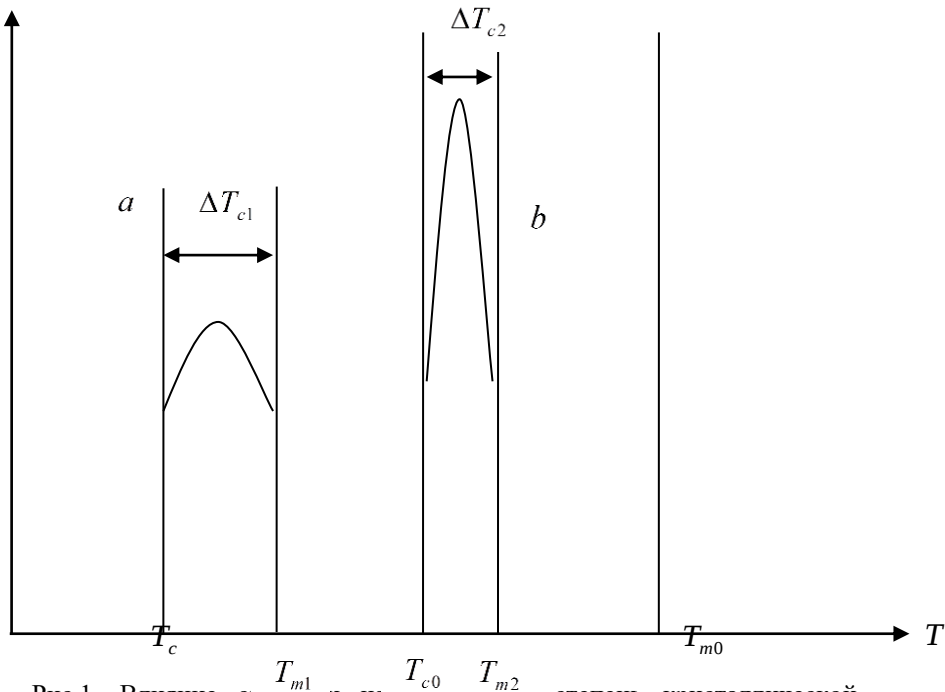


Рис.1. Влияние с T_{m1} и T_{c0} на T_{m2} степень кристаллической упорядоченности в процессе плавления. Малая (кривая а) и высокая (кривая б) скорости нагрева.

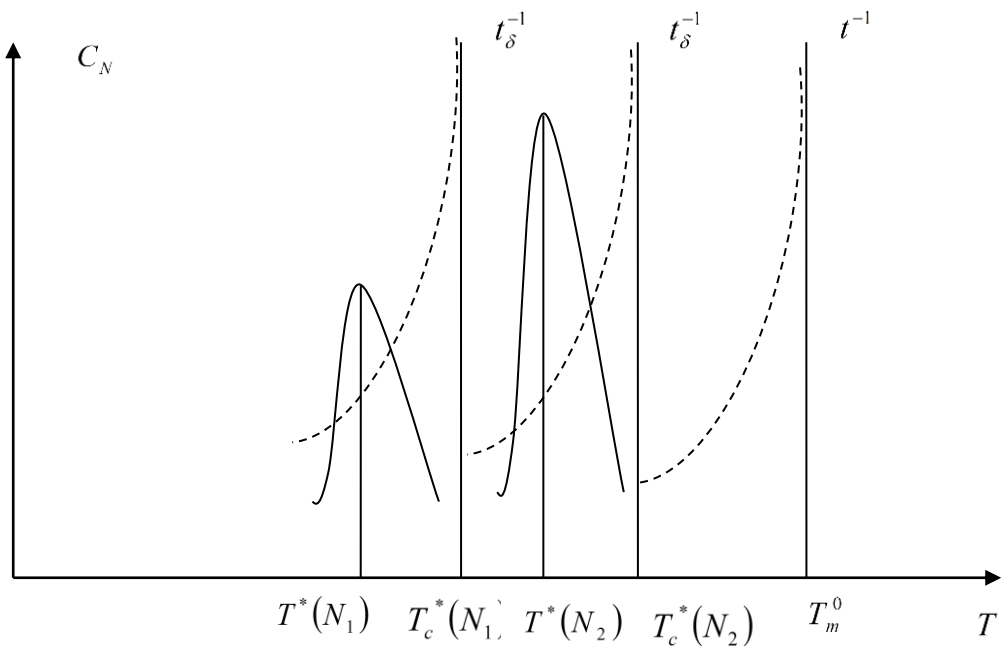


Рис.2. Изменение формы кривой удельной теплоемкости в линейных гибкоцепных полимерах в области фазового перехода кристалл- расплав, зависящее от числа сегментов Куна в макромолекуле ($N_2 > N_1$). Пунктирные линии относятся к асимптотическому поведению $C_N(T)$ при $N \rightarrow \infty$; одна из линий соответствует шкале нормальных температур, другая – сдвигается таким образом, что $T_c = T_m^0$.

Литература

1. Гаспарян Р.А., Гаспарян К.А., Мартынов М.А., Френкель С.Я. //Высокомолекулярное соединение. В 31, 391 (1989).
2. Гаспарян Р. А. , Мовсисян К. А. // Термокинетика плавления модифицированных полимеров. Известия НАН Армении, Т 38, N 3, С 138 (2003).
3. Гаспарян Р.А., Мартынов М.А./Термокинетика структурных переходов в полимерах. СПИМашСпб. (2002).
4. Гаспарян Р.А., Мартынов М.А,Овсипян А.М., Френкель С.Я. //Высокомолекулярное соединение. В 42, 2167 (2000).
5. 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.
6. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. М.-Л., ИЛ, 1966.
7. Мовсисян К.А. Изменение энтропии в гибкоцепных полимерах при изотермической кристаллизации, Ученые записки АргУ, физика, 1/2014, стр. 76-81.
8. Мовсисян К.А.Классификация рода фазового перехода кристалл – расплав в гибкоцепных полимерах. Ученые записки АГУ, физика, 1/2016, стр. 58 – 62.
9. Френкель С.Я. //Высокомолекулярное соединение. А 39, 558 (1997).
10. 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).

Статья рекомендована к печати членом редакционной коллегии, д.ф.м.н. А.Г.Алексаняном.