

УДК 541.64 536.4

Փիզիկա

КЛАССИФИКАЦИЯ РОДА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ-РАСПЛАВ В ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Камо МОВСИСЯН

Ключвые слова: плавление, фазовый переход, кристаллизация, теплоемкость, энтропия, скорость нагрева, макромолекулы, атепень кристалличности, конформация, микро двухфазное состояние,молекулярный вес.

Բանալի բառեր. հալում, փուլային անցում, բյուրեղացում, ջերմունակություն, էնթալպիա, տաքացման արագություն, մակրոմոլեկուլներ, բյուրեղացման աստիճան, կոնֆորմացիա, միկրո-երկֆազային վիճակ, մոլեկուլային կշիռ:

Kew words: deliquescence, change in phase, crystallization, thermal capacity, entropy, rate of heating, macromolecule, proportion of crystals, micro-two- phase condition, conformation, molecular weigt.

Կ. Մովսիսյան

Բյուրեղ-հալույթ փուլային անցման բնույթի դասակարգումը ճկուն շղթաներով պոլիմերներում

Ուսումնասիրված է գծային ճկուն շղթաներով պոլիմերներում բյուրեղ-հալույթ փուլային անցումը: Գնահատված է էնթալպիայի և ջերմունակության փոփոխությունները բյուրեղ-հալույթ անցման շրջակայքում և ցույց է տրված, որ տաքացման արագության մեծացումը բերում է անցման ջերմաստիճանային միջակայքի փոքրացմանը ու միաժամանակ ջերմունակության մաքսիմումի աճին, որը լավ համաձայնեցվում է փորձնական տվյալների հետ: Գլխավորապես որոշվում են կրիտիկական պարամետրերը, որի արդյունքում հանգում ենք որոշակի ոչ ինտուիտիվ եզրակացության՝ բյուրեղ-հալույթ փուլային անցումը գծային ճկուն շղթաներով պոլիմերներում հանդիսանում է առաջին սերի համաձայն Լանդաուի դասակարգման և առաջին կարգի ըստ Էրենֆեստի:

K. Movsisyan

Crystal-melt phase transition in flexible-chain polymers

The phase transition crystal-melt in linear flexible chain polymers was studied. The changes of specific entropy and 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 (and sharpening) 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 is bath of first order according to Landau classification and of first range according to Ehrenfest's classification .

Изучен фазовый переход кристалл-расплав в линейных гибкоцепных полимерах. Оценены изменения энтропии и удельной теплоемкости в окрестности перехода кристалл-расплав и показано, что возрастание скорости нагрева ведет к уменьшению интервала температуры перехода и одновременно к росту (и заострению) максимума теплоемкости, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Так как переход становится "непрерывного" типа, то чтобы точно определить его род необходимо использовать скейлинговые выражения для удельной теплоемкости и энтропии. Главным образом определяем критические показатели и приходим к определенному и совершенно 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.

Известно, что особенность строения полимерных цепей приводит к возможности существования ориентированного состояния(специфического для полимеров) которое характеризуется расположением осей цепных макромолекул (оси С кристаллографической ячейки) преимущественно вдоль одного направления. В таком состоянии основная часть цепей находятся в складчатой конформации и доля проходных цепей в слабых сечениях мала. Плотность упаковки молекул – это основной признак приближающий жидкость к твердому телу. При плавлении полимеров кристаллографическая решетка разрушается тепловым движением, вследствие чего изменяется взаимное расположение молекул и термодинамические свойств вещества, т.е. происходит фазовый переход, который сопровождается изменением внутренней энергии, объема, энтропии и тепловым эффектом.

Наиболее гибкоцепные полимеры характеризуются малыми величинами термодинамических и кинетических сегментов. При кристаллизации гибкоцепные полимеры чаще всего образуют кристаллы со складчатыми конформациями макромолекул в кристаллической пластинке- ламели [1].

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_{ml} . 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 $S^*(T_{ml})$. Известно [8], что уравнение описывающее траекторию фазового перехода в плоскости $(\sqrt{S}, l)$ имеет вид

$$2\sigma_c - \sigma_c / 2\sqrt{S} - \sigma_c / (L - l)^2 = 0, \quad (1)$$

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

$$2\sigma_c - \frac{\sigma_c \cdot (T_c)}{2\sqrt{S^*(T_{ml})}} = 0 \quad (2)$$

При T_{ml} 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 $\sqrt{S^*(T_{ml})} = \sigma_c^0 / [\Delta (T_m^0 - T_{ml})]$ 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 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

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

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 (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 будет стремиться к нулю.

$$\delta(N) = \frac{T_c(N) - T_m^0}{T_c(N)} \equiv \frac{1 - T_m^0 / T_c(N)}{T_c(N)} \quad (6)$$

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

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

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 $C_N(T) = A t_\delta^{-1}$, 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 $C_N(T)$

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

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 $I_f(T_c) \approx R \approx N^{1/2}$ и, согласно уравнению

$$I_f = I^*/\alpha_-; \quad L^* = I^*/\alpha_-^2; \quad I^* = 4\sigma_e T_m^0 / \Delta h \Delta T \quad (12^*)$$

получить

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

Тогда из уравнений (11) и (13) следует

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

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_-

$$\alpha_- = 1 / [1 + \sqrt{\frac{3k\varepsilon_-}{4\sigma_e(1 - I^*/R)}}] \quad (14^*)$$

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

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

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).

Заключение: Используя склейкинговые 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: