

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ В ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Камо МОВСИСЯН

Ключевые слова: энтропия, гибкоцепные полимеры, кристаллизация, термодинамический потенциал, фазовый переход.

Բանալի բառեր՝ էնտրոպիա, ճկուն շղթաներով պոլիմերներ, բյուրեղացում, թերմոդինամիական պոտենցիալ, ֆազային անցում:

Key words: entropy, flexible-chain polymers, cristalization, thermodynamic potential, phase transitions.

Լ. Մովսիսյան

Էնտրոպիայի փոփոխությունը ճկուն շղթաներով պոլիմերներում իզոթերմ բյուրեղացման դեպքում

Ուսումնասիրված է ճկուն շղթաներով պոլիմերներում կանոնավոր կառուցվածքի ձևավորումը՝ թերմոդինամիական ֆունկցիաների ադիտիվության հիման վրա:

Պոլիէթիլենի համար գնահատված է Θ մեծությունը և սառնցման աստիճանը, որը կապված է սաղմնաաջացման և միջբյուրեղական տիրություն ձևավորման անցումների հետ: Ստացված է արտահայտություն, որը հնարավորություն է տալիս որոշելու էնտրոպիայի փոփոխությունը իզոթերմ բյուրեղացման դեպքում:

K. Movsisyan

The Change of Entropy in the Polymers with Flexible Chains in Case of Isothermic Crystallization.

The function of adding heat to flexible-chain polymers has been observed θ . The amount of material and the degree of overfreezing are measured for polyethylene, in which an unbalanced processes promote the formation of crystal seeds and the growth of flexible inter-crystalline spheres.

A mathematical expression can be formulated which predicts the point at which entropy occurs and the material passes into a microbiophase crystalline state which then forms isothermic crystals at a predictable temperature.

Исследовано формирование упорядоченной структуры в гибкоцепных полимерах на основе аддитивности термодинамических функций. Оценено величина θ и степень переохлаждения для полиэтилена, при которых неизбежны неравновесные процессы, связанные с зародышеобразованием и релаксацией зацеплений в междокристаллитную область. Получено выражение, которое позволяет определить изменение удельной энтропии, возникающее в результате перехода расплава в микродвухфазное кристаллическое состояние при заданной температуре изотропической кристаллизации.

Введение

Цепные молекулы полимера являются гибкими образованиями, способными осуществлять широкий набор конформаций. Определенные значения какой-либо физической величины реализуются различными конформациями. Существует значение этой физической величины, которому соответствует наибольшее количество конформаций. В этом случае энтропия такого состояния цепной молекулы максимальна.

Поскольку различные конформации отличаются друг от друга энергетически, то изменение энтропии сопровождается изменениями внутренней энергии и других термодинамических функций. В связи с неизбежным взаимодействием, гибкость цепных молекул определяется не только самой молекулой, но и ее ближайшими соседями.

Способность полимеров к кристаллизации зависит от регулярности их цепи и возможности образования ими плотной упаковки (где обеспечивается оптимальная гибкость цепи). На основе экспериментальных данных (методом рассеяния рентгеновских лучей под большими углами) можно допустить, что зародыш образования и последующая кристаллизация в гибкоцепных полимерах будет протекать в ограниченных областях [1,2]. Экспериментальные данные [3] также позволяют предположить, что между различными частями полимерного расплава, в пространственной области с линейным размером $L(T)$ вдоль оси цепи, возможен обмен потоками конформационной энтропии. Следовательно, формирование упорядоченной структуры в гибкоцепных полимерах должно

сопровождаться структурными изменениями в некристаллических областях, примыкающих к растущему кристаллиту. Эти структурные изменения, в свою очередь, будут влиять не только на рост данного кристаллита, но также на зародышеобразование и рост соседних валентно связанных кристаллитов. Такая энтропийная обратная связь, возникающая в процессе кристаллизации, готовит систему из-за невозможности достижения глобального минимума свободной энергии (т.е. состояния с бесконечными размерами одиночного кристалла), к переходу в микродвухфазное полукристаллическое состояние, определяемое навязанными извне условиями. Таким образом, мы можем определить микрообласть, которая включает в себя в процессе кристаллизации кристаллит и валентно связанную с ним аморфную прослойку. Как раз в пределах этой микрообласти возможен обмен потоками энтропии благодаря обратной связи. В результате ни кристаллит, ни соседняя аморфная область не могут быть рассмотрены раздельно как термодинамически замкнутые системы.

С другой стороны, в аппроксимации, пренебрегающей данной обратной связью между микрообластями, их (микрообласти) можно рассматривать как термодинамически замкнутые системы. Для такого рода аппроксимации термодинамический потенциал формирования кристаллита с поперечным сечением S и толщиной l внутри микрообласти с заданной температурой T изотермической кристаллизации может быть представлена в виде

$$\Delta = \sigma_{\perp} + \sigma_{\parallel} \sqrt{Sl} - \Delta h (1 - T/T_m^0) Sl - \Delta_{\text{с}} \quad (1)$$

где $\sigma_{\perp}$ и $\sigma_{\parallel}$ - удельные торцевая и боковая поверхностные энергии. Δh и T_m^0 - удельная энтальпия и температура плавления идеального макроскопического кристалла, соответственно, $\Delta_{\text{с}}$ - постоянная, определяемая формой кристаллита. Изменение конформационной энтропии аморфной части микрообласти $\Delta_{\text{с}}$, в процессе кристаллизации имеет вид [4]

$$\Delta_{\text{с}} = - \frac{3k\epsilon l}{2a(L-l)} \quad (2)$$

k - постоянная Больцмана, ϵ - относительное число аморфных участков валентно связанных с кристаллитом и мешающих его росту, a - эффективное поперечное сечение сегмента, L - размер микрообласти вдоль оси «с».

Выражение (2) получено с запретом межмолекулярных зацеплений в расплаве (для полимеров с невысокими молекулярными массами). В процессе кристаллизации, межмолекулярные зацепления должны вероятно покинуть области образования кристаллита и перейти в межкристаллитное пространство. Межмолекулярные зацепления накапливаясь в некристаллических областях, вызовут в растущем кристаллите осмотическое давление $P = n_{\text{с}} kTL/(L-l)$, где $n_{\text{с}}$ - концентрация межмолекулярных зацеплений. Далее, принимая в расчет вклад этого давления в $\Delta S_{\text{с}}$ находим

$$T\Delta_{\text{с}} = - \frac{Sl}{L-l} - n_{\text{с}} kTLS \ln \frac{L}{L-l}; \sigma_{\parallel} \equiv \frac{3k\epsilon}{2a} \quad (3)$$

Для того чтобы обеспечить полное термодинамическое описание частично кристаллического состояния полимера, необходимо добавить выражение для удельного термодинамического потенциала ΔG образования микродвухфазного кристаллического состояния в линейных гибкоцепных полимерах. Термодинамическая замкнутость микрообластей и аддитивность термодинамических функций позволяют выразить удельный термодинамический потенциал микродвухфазного кристаллического состояния в линейных гибкоцепных полимерах в виде:

$$\Delta G = N\Delta g = (1/LS)\Delta g \quad (4)$$

где N - концентрация микрообластей, L - размер микрообласти вдоль оси «с» кристаллита.

Подставляя (1) с учетом (3) в условие экстремума $(\partial \Delta g / \partial l)_{L,S} = 0$:

$(\partial \Delta g / \partial S)_{L,1} = 0$ получаем

$$2\sigma_s - \frac{\gamma\sigma_s}{2\sqrt{S}} - \sigma_s \left(\frac{1}{L-} \right) - e^{kTL} \left(\frac{1}{L-} - 1 \frac{L}{L-} \right) = \quad (5)$$

Это выражение описывает траекторию кристаллизации в плоскости $(\sqrt{S}, 1)$. В последующем можно предполагать, что кристаллизация происходит при небольших степенях переохлаждения $\Delta = T_m^0 - T$, и что кристаллиты имеют форму ламеллы, удовлетворяющую условию $\sqrt{S_f} / l_f \gg 1$ (S_f - конечная площадь поперечного сечения ламелярного кристаллита). В этом случае уравнение (5) позволяет определить конечную толщину l_f кристаллита, сформированного при заданной температуре T изотермической кристаллизации:

$$2\sigma_s - \sigma_s \left(\frac{l_f}{L-} \right) - e^{kTL} \left(\frac{l_f}{L-} - 1 \frac{L}{L-} \right) = \quad (5^*)$$

Для определения величины l_f из уравнения (5*) нужно знать величину L , т.е. толщину микрообласти. В соответствии с законами термодинамики, можно предположить, что существует равновесная толщина L^* микрообласти, которая приводит к концу процесса равновесной кристаллизации к минимуму ΔG . Тогда большой период L^* определится из следующего условия:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial L} \right)_{T, \sqrt{S_f}/l_f \rightarrow \infty} = 0 \quad (6)$$

Условие (6) с учетом выражений (4), (1) и (3), а также соотношения (5*), в котором L конечно обозначает равновесную толщину L^* приводит к системе уравнений:

$$2\sigma_s - \frac{\Delta \Delta}{T_m^0} l_f - \frac{2L^* l_f - l_f^2}{(L^* - l_f)^2} - e^{kTL^*} \frac{l_f}{L^* - l_f} = 0 \quad (7)$$

$$2\sigma_s - \sigma_s \left(\frac{l_f}{L^* - l_f} \right) - e^{kTL^*} \left(\frac{l_f}{L^* - l_f} - 1 \frac{L^*}{L^* - l_f} \right) = 0$$

При условии $\sqrt{S_f} / l_f \gg 1$, конечная степень кристалличности полимера может быть представлена в виде $\alpha = l_f / L^*$. Используя это последнее определение получаем систему уравнений

$$\frac{4\sigma_s}{\alpha} - \frac{\Delta \Delta}{T_m^0} l_f + e^{kTl_f} \alpha^2 (\alpha - 1) - 2\sigma_s - \sigma_s \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right) - e^{kTl_f} \alpha^2 (\alpha - 1) = \quad (8)$$

где

$$f(\alpha_-) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n+1}{(n+2)(n+3)} \alpha_-^n; F(\alpha_-) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n+1}{n+2} \alpha_-^n \quad (9)$$

При $\alpha_- \leq 0.8$ функция $f(\alpha_-)$ и $F(\alpha_-)$ изменяются в пределах $1/6 \leq f \leq 1$ и $1/2 \leq F \leq 3$. Полагая величину $\theta \equiv (n_e k T T_m^0 / \Delta h)$ (например, предположив что $T_m^0 = 415 \text{ K}$; $\Delta h = 2.8 \cdot 10^8 \text{ Дж/м}^3$; $l_e = 15 \text{ нм}$; ($n_e \approx l_e^{-3}$; l_e – среднее расстояние межмакромолекулярных зацеплений) получим для полиэтилена, $\theta \sim 10^{-7} \text{ К}$) можно пренебречь в первом уравнении системы (8) последним слагаемым. Тогда находим

$$l_f = l^* / \alpha_-; \quad l^* \equiv \sigma_- \Gamma_m^0 / \Delta \Delta \quad (10)$$

Второе уравнение системы (8) позволяет определить конечную степень кристалличности.

$$\alpha_- = l_f / [1 + \sqrt{\frac{3k\varepsilon}{2a(2\sigma_- - n_e k T l^*)}}] \quad (11)$$

Степень переохлаждения $\Delta T_{co} = T_m^0 - T_{co}$ (T_{co} – максимальная температура при которой еще возможно образование микродвухфазного кристаллического состояния) для полиэтилена, например согласно уравнению (11) в предположении

$\alpha_-(T_{co}) \approx 0.5$, равна $\Delta T_{co} \approx 10^{-4} \text{ К}$. Поэтому даже при $R \rightarrow \infty$ возможен переход к тер-

модинамическому пределу $L^* \rightarrow \infty$, и можно было бы наблюдать фазовый переход кристалл-расплав в линейных гибкоцепных полимерах, в соответствии с уравнением (11), при $T_{co} < T_m^0$, и согласно закономерностям конечных систем он будет размытым.

При таких низких степенях переохлаждения будут неизбежны неравновесные процессы, связанные с зародышеобразованием и релаксацией зацеплений в межкристаллитную область. Если пренебречь диссипативными потерями в пределах микрообластей в процессе изотермической кристаллизации ($\text{grad } T = 0$) (т.е. пренебречь производством энтропии), тогда конформационная энтропия изменялась бы во времени кристаллизации t из-за оттока энтропии $I_s(t)$ из микрообласти. Обозначая время оттока энтропии через τ_s , легко записать $I_s(t) = [\Delta S_a(t) - \Delta S_a(\infty)] / \tau_s$. Теперь, используя уравнение баланса энтропии, получим

$$\Delta S_a(t) = \Delta S_a(\infty) [1 - \exp(-t/\tau_s)] \quad (12)$$

Это выражение описывает кинетику релаксации $\Delta S_a(t)$ в процессе изотермической кристаллизации. Когда кристаллит растущий в микрообласти достигает своей максимально возможной при заданной температуре толщины $l_f(T)$, ковалентно связанный с некристаллический слой претерпевает максимальное изменение конформационной энтропии $\Delta S(\infty)$. Для нахождения функциональной зависимости ΔS_a от толщины кристаллита, достигнутой к моменту времени t , $l(t)$, нужно вместо (12), написать выражение, описывающее кинетику линейного роста

$$l(t) - l^* = (l_f - l^*) [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (13)$$

l^* – критическая толщина кристаллического зародыша, τ – время релаксации толщины кристаллита в процессе кристаллизации.

Выше для полимеров с невысоким молекулярным весом (отсутствие межмакромолекулярных зацеплений в расплаве) не принимали в расчет конечность размеров макромолекул в полимерном расплаве. Когда критическая толщина l^* кристаллического зародыша равняется $0.5 R$ (R^2 – среднее

квадратичное расстояние между концами цепи в расплаве), у полимерной системы имеется высокая вероятность наличия дефектов типа, описанных в работе [6], когда макромолекула, выходя из кристаллита, вновь вступают в тот же кристаллит, образуя петлю в аморфной прослойке. В этих условиях, петлеобразные участки цепей внесут основной вклад в ΔS_a ; эти дефекты положат предел как росту кристаллита, так и всему процессу кристаллизации. Анализ результатов, полученных в работе [5], позволяет получить

$$T\Delta_a = \sigma \frac{Sl}{L-}; \quad \sigma = \frac{3k\varepsilon}{2a(1-l^*/R)} \quad (14)$$

Подставляя (1) с учетом (14) в условия экстремума $(\partial \Delta g / \partial l)_{L,S} = 0$; $(\partial \Delta g / \partial S)_{L,l} = 0$, получим соотношение

$$2\sigma - \sigma / 2\sqrt{S} - \sigma / (L-l)^2 = 0, \quad (15)$$

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

Условие (6) с учетом (14), (1) и (4), наряду с соотношением (15), приводит в пределе $\sqrt{S_f}/l_f \rightarrow \infty$ к системе уравнений

$$4\sigma - \frac{\Delta}{T_m^0} l_f + \frac{3k\varepsilon (2L^* - l_f) l_f}{2a(1-l^*/R)(L^* - l_f)^2} = 0 \quad (16)$$

$$2\sigma - \frac{3k\varepsilon l_f^2}{2a(1-l^*/R)(L^* - l_f)^2} = 0$$

При условии $\sqrt{S_f}/l_f \gg 1$, конечная степень кристалличности полимера может быть представлена как $\alpha = l_f/L^*$. Используя это определение и систему уравнений (16) для конечной степени кристалличности α , конечной толщины l_f кристаллита и большого периода L^* , получим следующие выражения

$$\alpha = l_f / [1 + \sqrt{\frac{3k\varepsilon}{4\sigma l_f (1-l^*/R)}}] \quad (17)$$

$$l_f = l^*/\alpha; \quad L^* = l^*/\alpha^2; \quad l^* = 4\sigma \varepsilon T_m^0 / \Delta h \Delta T \quad (18)$$

Подставляя уравнение (17) и (18) в выражение (4) и учитывая (1) и (14) получим следующее выражение для $\min \Delta G$

$$\min \Delta G = \Delta G(l_f, L^*, \sqrt{S_f}/l_f \rightarrow \infty) = \frac{\Delta}{2T_m^0} \alpha$$

Выражение (4) вместе с (1) и (14), а также с учетом (17) и (18), позволяет определить изменение удельной энтропии Δs , возникающее в результате перехода расплава в микродвухфазное

кристаллическое состояние при заданной температуре изотермической кристаллизации

$$-\Delta = \left(\partial \Delta / \partial T \right)_{L^*, l_f} = \frac{\Delta}{T_m^0} \alpha_s + \frac{\sigma}{l_f T} \alpha_s (1 - \alpha_s) \quad (19)$$

В частном случае, $\alpha_s = 1$ (который, строго говоря, невозможен, но вытекает как формальное следствие (17), когда $\epsilon = 0$), т.е. когда аморфного слоя, валентно связанного с кристаллитом, не существует, получаем скачок энтропии $\Delta s = \Delta h / T_m^0$, легко наблюдаемый в процессе фазовых переходов первого рода при плавлении низкомолекулярных соединений.

Заключение

1. Исследовано формирование упорядоченной структуры в гибкоцепных полимерах на основе аддитивности термодинамических функций.

2. Оценено величина и степень переохладения для полиэтилена, при которых неизбежны неравновесные процессы, связанные с зародышеобразованием и релаксацией зацеплений в междокристаллитную область.

3. Получено выражение, который позволяет определить изменение удельной энтропии, возникающее в результате перехода расплава в микродвухфазное кристаллическое состояние при заданной температуре изотропической кристаллизации.

Литература

1. Манделькern Л., Кристаллизация полимеров, М.-Л., ИИЛ. 1966.
2. Мартынов М. А., Вылегжина К. А., Рентгенография полимеров, Л. Химия, 1972).
3. Гаспарян Р. А., Мартынов М. А., Овсипян А. М., Френкель С. Я., Высокомол. Соед. В42, 2167(2000).
4. Мовсисян К. А., Гаспарян Р. А., Термокинетика кристаллизации модифицированных полимеров. Известия НАН Армении, т.39, 4, с 270-(2004).
5. Гаспарян Р. А., Гаспарян К. А., Мартынов М. А., Френкель С. Я., Высокомол. Соед. В31, 391(1989).
6. Мовсисян К.А., Влияние термообработки на температурные интервалы стеклования эластомеров. ГГУ, материалы межд. конференции, Горис, 2010.

Сведение об авторе:

Камо Мовсисян - доцент кафедры физики ГГУ

E-mail: <bnagitakangph@rambler.ru>

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