

УДК 541.64

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД РАСПЛАВ-КРИСТАЛЛ В ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ, СОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУРНЫЕ НЕРЕГУЛЯРНОСТИ

Р. А. ГАСПАРЯН², К. А. МОВСИСЯН¹, А. М. ОВСЕПЯН²

¹Горисский филиал государственного инженерного университета Армении,

²Санкт-Петербургский государственный университет

(Поступила в редакцию 11 марта 1997г.)

Получены аналитические выражения для энтропии и теплоемкости в области фазового перехода расплав-кристалл в полимерах, содержащих структурные нерегулярности. Анализ этих выражений позволяет утверждать, что фазовый переход в таких полимерах наблюдается ниже термодинамической температуры плавления и является переходом первого рода.

Наличие в расплаве гибкоцепного полимера статистических структурных нерегулярностей приводит к тому, что в процессе кристаллизации возникают некристаллизующиеся области. Целью настоящей работы является анализ энтропии и теплоемкости в области фазового перехода расплав-кристалл в полимерах, содержащих структурные нерегулярности.

Средний линейный размер некристаллизующихся областей обозначим через r . Очевидно, что как r , так и среднее расстояние между ближайшими нерегулярностями или сшивками R_c (заметим, что $R_c \sim N_c^{-1/3}$, где N_c – концентрация некристаллизующейся компоненты в изучаемом гибкоцепном полимере) будут влиять на фазовый переход расплав-кристалл и, следовательно, должны быть включены в выражение для термодинамического потенциала образования кристаллического состояния в этих полимерах. Тогда зародышеобразование и последующая кристаллизация будут протекать в ограниченных областях с линейным размером $R^* = R_c - r$. Это допущение согласуется с экспериментом [1,2]. Тогда масштабным фактором, ограничивающим размер микрообласти L (под микрообластью понимается область, включающая в себя кристаллит и валентно связанную с ним аморфную прослойку [3]) в процессе кристаллизации полимеров со структурными нерегулярностями, следует считать величину R^* .

В работе [3] получено соотношение, описывающее зависимость термодинамического потенциала образования кристаллита толщиной l и с площадью поперечного сечения S :

$$\Delta g = 2\sigma_T S + C\sigma_\delta \sqrt{S \cdot l} + \frac{\sigma_0(1-X_c)}{1-X_c - LN_c^{1/3}} \cdot S \cdot \frac{l}{L-l} - \Delta h \left(1 - \frac{T}{T_{пл}^0}\right) \cdot S \cdot l, \quad (1)$$

где σ_T, σ_δ — удельные торцевая и боковая поверхностные энергии, Δh и $T_{пл}^0$ — соответственно, удельная энтальпия и температура плавления идеального макроскопического кристалла гомополимера, а C — константа, определяемая формой кристаллита.

Параметр σ_0 обусловлен конформационным объединением аморфной прослойки, валентно связанной с кристаллитом, и описывается соотношением $\sigma_0 = 3k\epsilon T/2a$ (k — постоянная Больцмана, ϵ — относительное число аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом и конформационно препятствующих его росту, a — эффективная площадь поперечного сечения сегмента макромолекулы).

В выражении (1) мы полагали, что величина X_c связана с объемной долей некристаллизующейся компоненты $N_c r^3$ соотношением $X_c = r/R_c = N_c^{1/3} \cdot r$.

Необходимо также привести выражение для удельного термодинамического потенциала образования микродвухфазного состояния в полимерах, содержащих структурные нерегулярности. Если учесть, что для этих полимеров доля объема, участвующая в кристаллизации, составляет $1 - X_c^3$, то для удельного термодинамического потенциала получим соотношение

$$\Delta G = [(1 - X_c^3) / L \cdot S] \Delta g.$$

Тогда выражение для удельного термодинамического потенциала образования микродвухфазного кристаллического состояния в гибкоцепных полимерах, содержащих структурные нерегулярности, в зависимости от концентрации N_c и объемной доли X_c некристаллизующейся компоненты, примет вид

$$\Delta g = \frac{1 - X_c^3}{L} \cdot \left[2\sigma_T + C\sigma_\delta \sqrt{l/S} - \Delta h \left(1 - \frac{T}{T_{пл}^0}\right) l + \frac{\sigma_0(1 - X_c)l}{(1 - X_c - LN_c^{1/3})(L - l)} \right]. \quad (2)$$

1. Энтропия и теплоемкость

Подставляя выражение (1) в условия экстремума

$$(\partial \Delta g / \partial l)_{L,S} = 0; \quad (\partial \Delta g / \partial S)_{L,l} = 0, \quad (3)$$

при условии, что равновесная толщина L^* "микрообласти" определяется из условия минимума ΔG , получим соотношение

$$2\sigma_T + C\sigma_\delta l / 2\sqrt{S} - \frac{\sigma_0(1 - X_c)}{1 - X_c - N_c^{1/3} L^*} \cdot \left[\frac{l}{L^* - l} \right]^2 = 0, \quad (4)$$

описывающее линию равновесного кристаллического перехода в плоскости (l, S) для полимеров, содержащих структурные нерегулярности. Будем предполагать, что степень переохлаждения ΔT и концентрация N_c

некристаллизирующей компоненты таковы, что выполняется условие $\sqrt{S_0^*}/R_c \ll 1$ (где $\sqrt{S_0^*} = C\sigma_0 T_{n\Delta}^0 / \Delta h \Delta T$ – критический поперечный размер кристаллического зародыша. Для полимеров, содержащих структурные нерегулярности, будем считать, что S_k является ограниченной и равной R_c . Если учесть, что $l_k \sim l_0^* = 4\sigma_T T_{n\Delta}^0 / \Delta h \Delta T$, то можно показать, что $C\sigma_0 l_k / 4\sigma_T \sqrt{S_k} \sim \sqrt{S_0^*}/R_c \ll 1$, где l_0^* – критическая толщина зародыша. Тогда соотношение (4) позволяет определить конечную толщину l_k кристаллита в гибкоцепных полимерах, содержащих структурные нерегулярности:

$$4\sigma_T - \frac{\sigma_0(1-X_c)}{1-X_c - N_c^{1/3}L^*} \cdot \left[\frac{l_k}{L^* - l_k} \right]^2 = 0. \quad (5)$$

Подставляя (2) с учетом соотношения (1) в условие минимума

$$(\partial \Delta G / \partial l)_l = 0; \quad S/l \gg 1, \quad (6)$$

получим уравнение

$$2\sigma_T - \Delta h \frac{\Delta T}{T_{n\Delta}^0} \cdot l_k + \frac{\sigma_0(1-X_c)l_k}{(1-X_c - N_c^{1/3}L^*)(L^* - l_k)} \cdot \left[\frac{2L^* - l_k}{L^* - l_k} - \frac{L^* N_c^{1/3}}{1-X_c - N_c^{1/3}} \right] = 0. \quad (7)$$

Решая уравнения (5) и (7) методом итерации, получим следующие соотношения для конечной толщины кристаллита:

$$l_k = \frac{l_0^*(1-X_c)}{\alpha_0(1-X_c - N_c^{1/3}l_0^* / \alpha_0^2)} \quad (8)$$

и равновесной толщины микрообласти

$$L^* = \frac{l_0^*(1-X_c)}{\alpha_0^2(1-X_c - N_c^{1/3}l_0^* / \alpha_0^2)}, \quad (9)$$

где

$$l_0^* = \frac{4\sigma_T T_{n\Delta}^0}{\Delta h \Delta T}. \quad (10)$$

Величина α_0 , которую мы ввели как $\alpha_0 = l_k / L^*$, определяется из следующего итерационного соотношения:

$$\alpha_0 = 1 / \left[1 + \sqrt{\frac{3k\epsilon T(1-X_c)}{4\sigma_T a(1-X_c^{1/3} - l_0^* N_c^{1/3} / \alpha_0^2)}} \right]. \quad (11)$$

Необходимо отметить, что конечная степень кристалличности полимеров, содержащих структурные нерегулярности, несколько отличается от величины l_k / L^* . Степень кристалличности α_k нетрудно связать с величиной α_0 . В самом деле, $\alpha_k = Nl_k S_k = NL^* S_k \alpha_0 = (1 - N_c r^3) \alpha_0$ ($N_c r^3$ – доля объема полимера, не подвергающаяся кристаллизации). Тогда для степени кристалличности гибкоцепных полимеров, содержащих структурные нерегулярности, получим следующую зависимость

от концентрации N_c и объемной доли X_c^3 некристаллизующейся компоненты:

$$\alpha_k = [1 - X_c^3] / \left[1 + \sqrt{\frac{3k\epsilon T(1 - X_c)}{4\sigma_T a(1 - X_c - l_0^* N_c^{1/3} / \alpha_0^2)}} \right]. \quad (12)$$

Выражение (2), с учетом формулы (1), позволяет определить изменение удельной энтропии ΔS , возникающее в процессе перехода расплава в микродвухфазное кристаллическое состояние при заданной температуре изотермической кристаллизации:

$$\Delta S = (\partial \Delta G / \partial T)_{L=L^*, l=l_k} = (1 - X_c^3) \left[\frac{\Delta h}{T_{пл}^0} \alpha_0 + \frac{2\sigma_T}{l_k T_k} (1 - \alpha_0) \right]. \quad (13)$$

При получении выражения (13) мы учли условия (3) и (6). При $\epsilon = 0$, т.е. при отсутствии конформационно-энтропийной связи, согласно (11), $\alpha_0 = 1$ и соотношение (13) приводит к величине скачка энтропии $\Delta S = (1 - X_c^3) \Delta h / T_{пл}^0$, наблюдаемого в процессе фазового перехода первого рода при плавлении низкомолекулярных соединений, содержащих некристаллизующиеся дефекты. С учетом соотношений (8) и (10) выражение (13) приводится к виду

$$\Delta S = \frac{\Delta h}{T_m^0} \alpha_k + \frac{\Delta h \Delta T}{2T_{пл}^0 T_k} \alpha_k (1 - \alpha_0). \quad (14)$$

Из выражения (14) следует, что изменение удельной теплоемкости в зависимости от температуры изотермической кристаллизации описывается соотношением

$$\Delta C_p = T(\partial \Delta S / \partial T) = \frac{\Delta h}{2T_c} \alpha_c (1 - \alpha_0) - \left[T_c + \frac{\Delta T}{2} - \alpha_0 \Delta T \right] \frac{\Delta h}{2T_{пл}^0} \frac{\partial \alpha_c}{\partial T}. \quad (15)$$

2. Классификация фазового перехода

Так как размер микрообласти L является конечной величиной, то фазовый переход в гибкоцепных полимерах со структурными нерегулярностями должен содержать в себе черты фазового превращения, наблюдаемые в конечных системах.

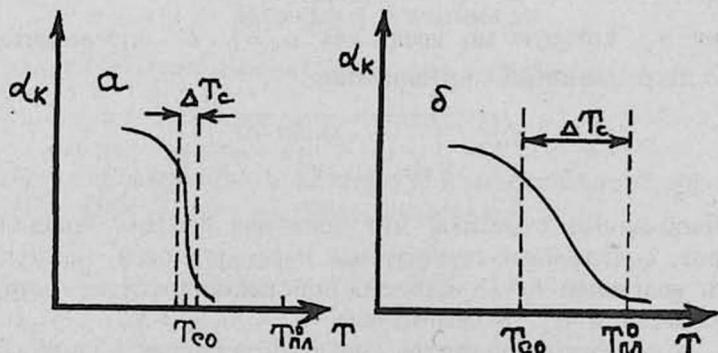


Рис.1. Возможные типы поведения α_k в окрестности фазового перехода вблизи T_{c0} .

Для выяснения природы фазового перехода при T_{c0} необходимо обратиться к температурной зависимости параметра α_k в окрестности T_{c0} . На рис.1 приведены два возможных типа поведения α_k в окрестности фазового перехода. Нетрудно заметить, что для гибкоцепных полимеров, содержащих структурные нерегулярности, согласно выражению (12), температурная зависимость α_k имеет вид, показанный на рис.1а, причем ширина перехода $\Delta T_c \ll T_{п.а}^0 - T_{c0}$. В этом случае можно утверждать, что в области фазового перехода существуют два минимума термодинамического потенциала и, соответственно, два устойчивых состояния, каждое из которых является термодинамически стабильным по одну сторону от точки фазового перехода и метастабильным с другой его стороны. Но тогда по общей классификации фазовых переходов [4,5,6] можно утверждать, что фазовое превращение кристалл-расплав в гибкоцепных полимерах, содержащих структурные нерегулярности, является фазовым переходом первого рода.

ЛИТЕРАТУРА

1. L.Mandelkern et al. J. Am. Chem. Soc., 82, 46 (1960).
2. D.T.Roberts, L.Mandelkern. J. Am. Chem. Soc., 82, 1091 (1960).
3. К.А.Мовсисян, Р.А.Гаспарян, А.М.Овсепян. Кристаллизация полимеров, содержащих структурные нерегулярности. Изв. АН Армении, Физика, 27, 92 (1992).
4. Ф.Дайсон, Э.Монтролл, М.Кац, М.Фишер. Устойчивость и фазовые переходы. М., Мир, 1973.
5. Р.А.Гаспарян, В.Г.Баранов, М.А.Мартынов, С.Я.Френкель. Высокомолекулярная химия, 34, №6, 63 (1992).
6. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Статистическая физика, ч.1. М., Наука, 1976.

ՀԱՆՈՒՅԹ-ԲՅՈՒՐԵՂ ՓՈՒԼԱՅԻՆ ԱՆՅՈՒՄԸ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԱՅԻՆ ԱՆԿԱՆՈՆՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԵՎՈՒՆ ԸՂԹԱՆԵՐՈՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐՈՒՄ

Ռ. Ա. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Կ. Հ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ, Ա. Մ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ

Ստացված է անալիտիկ արտահայտություն էնտրոպիայի և ջերմունակության միջև կախման համար կառուցվածքային անկանոնություններ պարունակող ճկուն շղթաներով պոլիմերներում, հալույթ-բյուրեղ փուլային անցման տիրույթում:

MELT-CRYSTAL PHASE TRANSITION IN FLEXIBLE-CHAIN POLYMERS HAVING STRUCTURAL IRREGULARITIES

R. A. GASPARYAN, K. A. MOVSISYAN, A. M. HOVSEPYAN

Analytical expressions are obtained for the entropy and heat capacity in the domain of the melt-crystal phase transition in polymers with structural irregularities. Analysis of these expressions allows to state that the phase transition in such polymers is observed at the temperature below the thermodynamical melting point and is a first-kind transition.