

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2000, том 42, № 12, с. 2166–2170

УДК 541.64:536.7

К ТЕОРИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ-РАСПЛАВ В СТАТИСТИЧЕСКИ СШИТЫХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ

© 2000 г. Р. А. Гаспарян*, М. А. Мартынов*, А. М. Овсипян*, С. Я. Френкель**

*Санкт-Петербургский институт машиностроения
195197 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 14

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 09.12.1999 г.

Принята в печать 19.04.2000 г.

Проведено теоретическое рассмотрение кристаллизации и плавления статистически сшитых полимеров. Получены температурные зависимости энтропии и теплоемкости в окрестности фазового перехода кристалл–расплав. Показано, что фазовый переход кристалл–расплав в статистически сшитых полимерах является переходом непрерывного типа и первого порядка.

Процессы кристаллизации и плавления сшитых полимеров существенно зависят от условий, в которых находилась система до образования попаречных связей. В настоящей работе рассматриваются статистически сшитые системы, образованные из изотропных статистически свернутых (гауссовых) цепей, при температуре и объеме полимерного расплава, которые были в момент сшивки. В работах [1–3] показано, что вокруг сшивок существуют некристаллизующиеся области с линейным размером $r = 2qA$ (q – численный коэффициент порядка единицы; A – длина сегмента Куна). Очевидно, что как величина r , так и среднее расстояние R_c между ближайшими сшивками ($R_c \sim N_c^{-1/3}$, где N_c – концентрация сшивок) влияют на процессы кристаллизации и плавления в статистически сшитых системах. В частности, наличие в полимерной системе ограниченного линейного размера $R^* = R_c - 2qA$ приводит к тому, что масштабные параметры, большой период L^* и конечная толщина кристаллита l_k , характеризующие конечное микродвухфазное кристаллическое состояние, оказываются ограниченными [4]. В результате ограниченности размера кристаллита вдоль оси с фазовый переход кристалл–расплав должен размываться и проявлять черты, характерные для фазового превращения в конечной системе. Известно [5], что в конечной

системе не может быть истинного фазового перехода, и лишь в термодинамическом пределе (в нашем случае это соответствует $R^* \rightarrow \infty$) можно обнаружить и, следовательно, классифицировать фазовый переход. Так как условие $R^* \rightarrow \infty$ равносильно условию $N_c \rightarrow 0$, это означает переход к линейным гибкоцепным полимерам. Поэтому изучение поведения термодинамических параметров (изменений энтропии Δs и теплоемкости Δc_p) в окрестности фазового перехода представляет несомненный интерес, так как дает дополнительную информацию для классификации его порядка.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Термодинамический потенциал Δg образования кристаллита толщиной l и площадью попаречного сечения S в микрообласти (т.е. в той области в расплаве полимера, которая в процессе кристаллизации будет включать в себя кристаллит и валентно связанную с ним аморфную прослойку [4, 6, 7]) представим в виде

$$\Delta g = 2\sigma_t S + c\sigma_b \sqrt{Sl} - \Delta h(1 - T/T_{\text{пл}}^0)Sl - T\Delta s_a, \quad (1)$$

где σ_t и σ_b – удельные торцевая и боковая поверхностные энергии; Δh , $T_{\text{пл}}^0$ – удельная энталпия и температура плавления идеального макроскопи-

ческого кристалла; c – константа, определяемая формой кристаллита. Изменение конформационной энтропии Δs_a аморфной прослойки, валентно связанной с кристаллитом и препятствующей его росту, имеет вид [4, 6]

$$\Delta s_a = \frac{3k\epsilon Sl}{2a(1-L^*/R^*)(L-1)} \quad (2)$$

Здесь k – постоянная Больцмана; ϵ – относительное число аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом и препятствующих его росту; a – эффективная площадь поперечного сечения сегмента макромолекулы; L – размер микрообласти вдоль оси цепи, равный суммарной толщине кристаллита и прилегающей к нему аморфной области.

Термодинамическая замкнутость микрообластей и когерентная пространственная связанность кристаллитов позволяют записать выражение для удельного термодинамического потенциала ΔG образования микродвухфазного кристаллического состояния в статистически сшитых полимерах [4]. Учитывая, что объемная доля некристаллизующейся компоненты в расплаве полимера составляет $x_c^3 = (2qA/R_c)^3$, получим

$$\Delta G = (1 - x_c^3) \Delta g / LS \quad (3)$$

Подставляя выражения (1) и (2) в условия экстремума $(\partial \Delta g / \partial l)_{S,L} = 0$; $(\partial \Delta g / \partial S)_{l,L} = 0$, нетрудно получить уравнение, описывающее линию $l(\sqrt{S})$ перехода в кристаллическое состояние в микрообласти

$$2\sigma_t - \frac{c\sigma_6 l}{\sqrt{S}} - \frac{3k\epsilon T}{2a(1-L^*/R^*)} \frac{l^2}{(L-l)^2} = 0 \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что масштабные параметры конечного равновесного кристаллического состояния связаны соотношением

$$2\sigma_t - \frac{c\sigma_6 l_k}{\sqrt{S_k}} - \frac{3k\epsilon T}{2a(1-L^*/R^*)} \frac{l_k^2}{(L^*-l_k)^2} = 0 \quad (5)$$

Равновесный размер микрообласти L^* определяется из условия минимума удельного термодинамического потенциала $(\partial \Delta G / \partial L)_{S,l} = 0$, достигаемого по завершении кристаллизации, и равен большому периоду, наблюдаемому методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Используя уравнения (1)–(3), получим соотношение

$$4\sigma_t - \frac{\Delta h \Delta T}{T_{pl}^0} l_k + \frac{3k\epsilon T(2L^* - l_k)l_k}{2a(1-L^*/R^*)(L^*-l_k)^2} = 0, \quad (6)$$

позволяющее совместно с уравнением (5), при известном значении конечной площади поперечного сечения кристаллита S_k , определить конечную толщину кристаллита l_k и большой период L^* в зависимости от температуры изотермической кристаллизации и концентрации сшивок. Хотя в рассматриваемой модели кристаллизации нет явных причин, ограничивающих рост кристаллита поперек оси цепи, для сшитых полимеров следует считать, что $\sqrt{S_k} \sim R_c$. Здесь мы используем аналогию с кристаллизацией низкомолекулярных соединений, содержащих дефекты, такие как границы зерен). В дальнейшем будем предполагать, что степень переохлаждения $\Delta T = T_{pl}^0 - T_k$ и концентрация сшивок N_c таковы, что при температуре изотермической кристаллизации T_k возникает ламеллярная структура. Тогда выполняется условие $c\sigma_6 l_k / \sigma_t \sqrt{S_k} \sim \sqrt{S_k^*} / R_c \ll 1$ и уравнение (5) упрощается

$$2\sigma_t - \frac{3k\epsilon T l_k^2}{2a(1-L^*/R^*)(L^*-l_k)^2} = 0 \quad (7)$$

Из выражений (6) и (7) находим [4]

$$L^* = l_0^*/\alpha_0^2; \quad l_k = l_0^*/\alpha_0; \quad l_0^* \equiv 4\sigma_t T_{pl}^0 / \Delta h \Delta T \quad (8)$$

При этом степень кристалличности α_k связана с величиной $\alpha_0 = l_k / L^*$ соотношением

$$\alpha_k = [1 - x_c^3] \alpha_0, \quad (9)$$

где $x_c = 2qA N_c^{1/3}$, а α_0 определяется рекуррентной формулой

$$\alpha_0 = 1 / \left[1 + \sqrt{\frac{3k\epsilon T(1-x_c^{1/3})}{4\sigma_t a(1-x_c^{1/3} - l_0^* N_c^{1/3} / \alpha_0)}} \right] \quad (10)$$

Уравнения (1)–(3) позволяют определить изменение удельной энтропии при фазовом переходе расплав–кристалл в сшитых полимерных системах. Используя соотношения (6)–(9), после несложных преобразований, получим

$$-\Delta s = (\partial \Delta G / \partial T)_{L,l} = \frac{\Delta h}{T_{pl}^0} \left[\alpha_k + \frac{\Delta T}{2T_k} \alpha_k (1 - \alpha_0) \right] \quad (11)$$

При отсутствии валентной связи между кристаллитом и прилегающей к нему аморфной прослойкой, т.е. при $\epsilon = 0$, величина α_0 , согласно уравнению (10), равна единице. Тогда выражение (11) приводит к скачку удельной энтропии $-\Delta s = -(\Delta h / T_{pl}^0)$, наблюдаемому в низкомолекулярных соединениях.

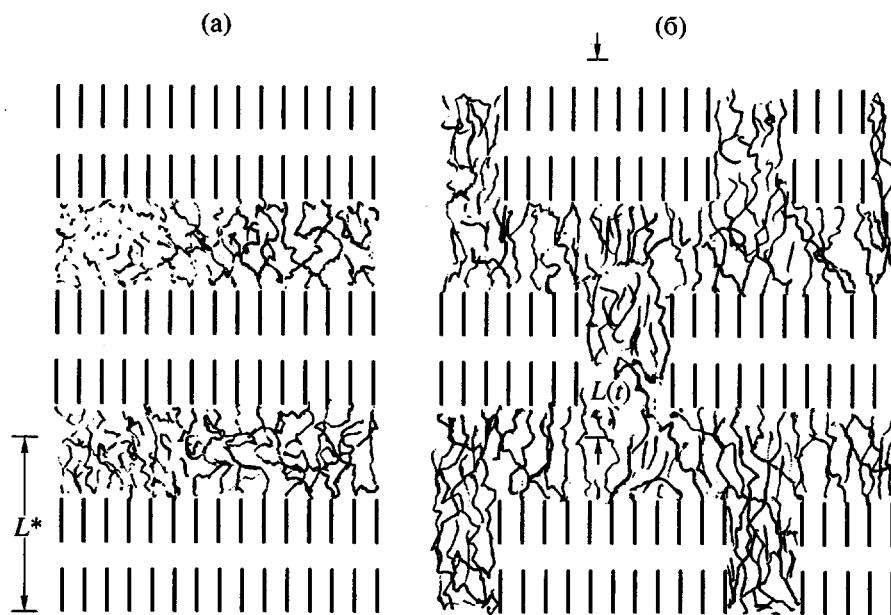


Рис. 1. Конечное микродвухфазное кристаллическое состояние (а) и увеличение параметра когерентности $L(t)$ в процессе разрушения кристаллического состояния (б).

При небольших степенях переохлаждения ΔT из уравнения (11) следует выражение для изменения удельной теплоемкости в окрестности фазового перехода

$$\Delta c_p = -(T \Delta h / T_{\text{пл}}^0) (\partial \alpha_k / \partial T) \quad (12)$$

ПЛАВЛЕНИЕ

В работе [7] изучен вопрос о влиянии скорости нагревания на температуру плавления линейных гибкоцепных полимеров. В данной работе предполагалось, что разрушение кристаллита протекает вдоль оси c с уменьшением толщины кристаллита $l(t)$ при неизменном значении L^* большого периода. При этом величина $\alpha(t) = l(t)/L^*$ описывает кинетику кристаллического упорядочения в процессе плавления. Так как результаты работы [7] после замены размера клубка R на $R^* = R_c - 2qA$, в принципе, применимы к статистически сплошным полимерам, мы подробнее остановимся на другом возможном механизме разрушения кристаллического состояния в процессе плавления.

Для слабо сплошных полимеров, когда наблюдается ламеллярная кристаллизация, т.е. $\sqrt{S_k} \gg l_k$, ламеллярный кристаллит в процессе плавления должен уменьшить свои размеры в направлении,

поперечном оси с кристаллита, чтобы “бросить” в образовавшиеся аморфные области изменение конформационной энтропии (рис. 1)

Как видно из рис. 1, такой механизм разрушения кристаллического состояния, равносителен разрушению межкристаллитных корреляций, приводящему к увеличению средней суммарной толщины кристаллита и прилегающей к нему аморфной прослойки $L(t)$ при неизменном значении толщины кристаллита l_k . Если ввести удельный термодинамический потенциал как $\Delta G = (1 - x_c^3) \Delta g / LS$, то величина $\alpha(t) = (1 - x_c^3) l_k / L(t)$ будет характеризовать степень кристаллического упорядочения сплошного полимера в процессе плавления. Уравнение (4) при $l = l_k = \text{const}$ описывает линию фазового перехода в плоскости (L, \sqrt{S}) . Для определения температуры плавления будем использовать как условие фазового равновесия между частично кристаллическим и полностью аморфным состояниями $\Delta G(t) = 0$ ($\alpha(t) \rightarrow 0$), так и условие фазового равновесия между кристаллической и аморфной областями внутри микрообласти. Равновесие внутри микрообласти, по-видимому, наступит тогда, когда площадь поперечного сечения кристаллита $S(t)$, уменьшаясь, достигнет значения $S_0^*(T_{\text{пл}})$. Критическая площадь поперечного сечения кристалли-

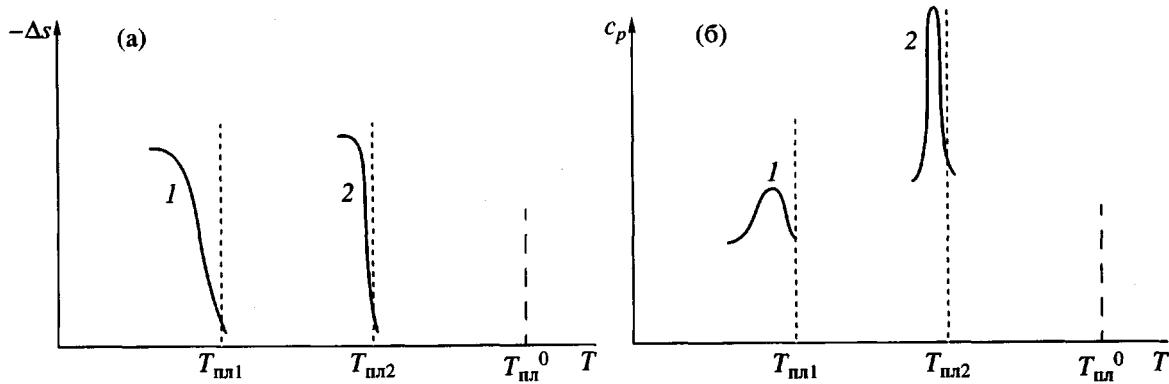


Рис. 2. Изменение удельной энтропии (а) и удельной теплоемкости (б) в окрестности фазового перехода при высокой (1) и низкой скорости нагревания (2).

ческого зародыша $S_0^*(T_{пл})$ определяется формулой [8]

$$\sqrt{S_0^*(T_{пл})} \equiv c\sigma_6 T_{пл}^0 / \Delta h(T_{пл}^0 - T_{пл}) \quad (13)$$

В случае высоких скоростей нагревания, разрушение кристаллического порядка происходит в температурном интервале от T_k до $T_{пл1}$. Равновесная температура плавления $T_{пл1}$ находится из условий

$$l_k/L(t) \rightarrow 0, \quad \sqrt{S} = c\sigma_6 T_{пл}^0 / \Delta h(T_{пл}^0 - T_{пл}), \quad (14)$$

которые при использовании уравнения (4) приводят к выражению

$$T_{пл1} = T_{пл}^0 \left(1 - \frac{4\sigma_r}{\Delta h l_k(T_k)} \right) \quad (15)$$

В обратном случае, т.е. в режиме бесконечно медленного нагревания, процесс плавления будет сопровождаться процессом перекристаллизации в интервале температур от T_k до $T_{co}(N_c)$, где $T_{co}(N_c)$ – максимальная температура, при которой еще возможно возникновение микродвухфазного кристаллического состояния в статистически сплошных гибкоцепных полимерах с заданной концентрацией сшивок. При этом толщина кристаллита достигает максимально возможного значения $l_k(T_{co})$. Далее процесс плавления протекает в интервале от T_{co} до $T_{пл2}$, где температура плавления $T_{пл2}$, согласно уравнению (4) и условию (14), определяется выражением

$$T_{пл2} = T_{пл}^0 \left(1 - \frac{4\sigma_r}{\Delta h l_k(T_{co})} \right) \quad (16)$$

КЛАССИФИКАЦИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Поведение изменений удельных энтропии Δs и теплоемкости Δc_p в окрестности фазового перехода кристалл–расплав в статистически сплошных полимерах будет зависеть от выбора режима нагревания, что обусловлено кинетикой уменьшения кристаллического упорядочения $\alpha(t)$ в процессе плавления. Величины Δs и Δc_p определяются соотношениями

$$\begin{aligned} -\Delta s &= (\Delta h/T_{пл}^0)\alpha(t), \\ \Delta c_p &= -(T\Delta h/T_{пл}^0)(\partial\alpha/\partial T) \end{aligned} \quad (17)$$

На рис. 2а приведена качественная картина изменения Δs при изменении температуры и разных скоростях нагревания. Вид температурной зависимости удельной теплоемкости статистически сплошных полимеров при разных режимах нагревания показан на рис. 2б. Как видно из рис. 2, уменьшение скорости нагревания приводит к сдвигу температуры плавления в сторону $T_{пл}^0$ и к сужению ширины ΔT_c фазового перехода с одновременным ростом пика теплоемкости. Следует отметить, что ширина фазового перехода $\Delta T_c \ll \Delta T = T_{пл}^0 - T_k$ (степень переохлаждения ΔT , например, для статистически сплошного ПЭ с концентрацией сшивок всего 1% составляет 24 К [2]). При выполнении условия $\Delta T_c \ll (T_{пл}^0 - T_k)$ можно утверждать, что в окрестности перехода существуют два состояния с минимумом термодинамического потенциала, каждое из которых является термодинамически стабильным по одну сторону от точки перехода и метастабильным по другую ее сторону. В соответствии с общей классификацией фазовых переходов [9] это означает, что переход кристалл–расплав в статистически сплошных

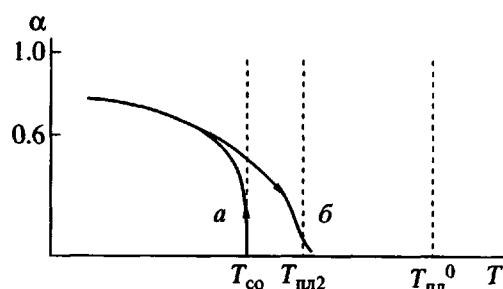


Рис. 3. Циклический процесс кристаллизация–плавление в статистически сшитых гибкоцепных полимерах. *a* – кривая кристаллизации, *b* – кривая плавления.

гибкоцепных полимерах является переходом первого рода. На рис. 3 показано изменение степени кристаллического упорядочения α при циклическом процессе кристаллизация–плавление в статистически сшитых гибкоцепных полимерах.

Кривая кристаллизации проведена согласно уравнениям (9) и (10). Кривая плавления соответствует кинетике уменьшения $\alpha(t)$ в процессе плавления для режима бесконечно медленного нагревания. Как видно из рис. 3, циклический процесс кристаллизация–плавление сопровождается гистерезисными явлениями, что согласуется с экспериментом [10]. Это также свидетельствует о том, что переход кристалл–расплав в статистически

сшитых гибкоцепных полимерах является переходом первого рода.

В заключении авторы выражают благодарность А.А. Аскадскому за ряд ценных замечаний, которые были учтены при выполнении настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2.
2. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л.: Изд-во иностр. лит., 1968.
3. Гаспарян Р.А., Гаспарян К.А., Баранов В.Г., Овсяпян А.М., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 12. С. 896.
4. Гаспарян Р.А., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 832.
5. Дайсон Ф., Монтролл Э., Кац М., Фишер М. Устойчивость и фазовые переходы. М.: Мир, 1973.
6. Гаспарян Р.А., Мартынов М.А. Физика твердого тела и взаимодействие излучения с веществом. Изд-во СПб. института машиностроения, 1996. С. 22.
7. Гаспарян Р.А., Баранов В.Г., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 12. С. 916.
8. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3.
9. Ландау Л.Д., Лишинц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1.
10. Сидорович А.В., Кувшинский Е.В. Синтез структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1970. С. 130.

On the Theory of the Crystal–Melt Phase Transition in Statistically Crosslinked Flexible Polymers

R. A. Gasparyan*, M. A. Martynov*, A. M. Ovsiyan*, and S. Ya. Frenkel' **

*St. Petersburg Institute of Machine Building,
Polyustrovskii pr. 14, St. Petersburg, 195197 Russia

**Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract—The crystallization and melting processes in statistically crosslinked polymers were theoretically studied. The temperature dependences of entropy and heat capacity in the vicinity of the crystal–melt phase transition were determined. The crystal–melt transformation in a statistically crosslinked polymer is a continuous first-order phase transition.