

УДК 541(64+127):539.2

В. М. АСЛАНЯН, В. Ф. МОРОЗОВ, В. И. ВАРДАНЯН

### О ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Процесс старения аморфно-кристаллических полимеров сопровождается, как было показано в работе [1], увеличением свободной энергии системы, обусловленной возникающим несоответствием между изменившимся макромолекулярным ансамблем и исходной «замороженной» надмолекулярной структурой. В этой связи представляет интерес теоретическое изучение поведения термодинамических функций полимерной системы, находящейся под воздействием внешних факторов, стимулирующих старение.

В процессе равновесной кристаллизации полимера при постоянном давлении свободная энергия Гиббса принимает минимальное значение. Для систем со сферолитной надмолекулярной организацией качественное рассмотрение можно провести в рамках одномерной модели Изинга. Действительно, сферолиты скомпонованы из лучей, расходящихся из одной точки, в которых кристаллические участки чередуются с аморфными [2, 3] (по внешнему виду они напоминают структуру периодических фибрилл; различие лишь в том, что в сферолитах макромолекулярные цепи располагаются в основном перпендикулярно к оси луча). Согласно [4] свободная энергия Гиббса равна

$$\Phi = N[\mu_1 v + \mu_2(1-v)] + f_s n - TS(N, v, n), \quad (1)$$

где  $N$ —число сегментов системы,  $V$ —степень кристалличности,  $n$ —число стыков кристаллических и аморфных участков,  $f_s$ —свободная энергия на стыке,  $\mu_1$  и  $\mu_2$ —химические потенциалы кристаллического и аморфного состояний. Энтропия смешения аморфных и кристаллических состояний

$$S = k \ln \frac{N_1! N_2!}{(N_1 - n)! (N_2 - n)! (n!)^2}, \quad (2)$$

Учитывая, что

$$H = \Phi - T \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right), \quad (3)$$

и подставив выражение (2) в (1), получим для энтальпии, используя формулу Стирлинга, следующее выражение:

$$H = N[v(\mu_1 + TS_1) + (1-v)(\mu_2 + TS_2)] + f_s n. \quad (4)$$

Согласно общепринятому мнению (см., напр. [5]), молекулярные превращения, сопутствующие процессу старения аморфно-кристаллических полимеров, в основном разыгрываются в аморфной части вещества. Тогда энтальпию системы после плавления можно записать в виде

$$H^p = N[\nu(\mu_2' + TS_2') + (1-\nu)(\mu_2 + TS_2)], \quad (5)$$

где  $\mu_2'$  и  $S_2'$  — химический потенциал и приведенная энтропия в аморфном состоянии. Используя соотношения (4) и (5), мы приходим к следующему выражению для изменения энтальпии:

$$\Delta H = N\nu\Delta h + f_s \cdot n, \quad (6)$$

где

$$\Delta h = \mu_1 - \mu_2' + T(S_1 - S_2')$$

есть приведенная энтальпия перехода из кристаллического в аморфное состояние. Поскольку основные изменения при старении происходят в аморфной фазе, можно считать, что  $\nu$  и  $\Delta h$  практически являются постоянными величинами. Тогда согласно выражению (6) можно заключить, что энтальпия плавления в основном зависит от свободной энергии поверхности раздела аморфной и кристаллической фаз —  $f_s$ . С другой стороны, увеличение свободной энергии аморфной фазы полимера, а следовательно, и тотальной свободной энергии системы, обусловленное молекулярными превращениями и сопровождающееся конформационными перестройками, в результате релаксационных процессов может мигрировать к периферии и в основном накапливаться на границах раздела фаз. Тогда возрастание свободной энергии системы в процессе старения, сопровождающееся возникновением «дефицита прочности» в полимерном материале, происходит, главным образом, за счет увеличения  $f_s$ . Соответственно, можно заключить, что процесс накопления свободной энергии в полимерной системе, подвергаемой воздействию внешних факторов, находит свой отклик в энтальпии плавления. Поэтому мы полагаем, что в рамках развиваемых нами представлений [1] микрокалориметрия может оказаться действенным методом исследования процесса старения полимеров и прогнозирования их долговечности.

*Кафедра молекулярной физики и биофизики*

*Поступило 2.07.1980*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Асланян В. М. и др., Уч. записки ЕГУ, № 2, стр. 150, 1980.
2. Тюдзо Р., Кавани Т., Физическая химия полимеров, изд-во «Химия», М., 1977.
3. Вундерлих Б., Физика макромолекул, т. I, изд-во «Мир», М., 1976.
4. Frank-kamenetskii M. O., Biopolymers, vol. 9, 1253—1306, 1970.
5. Рэнби Б., Рабек Я., Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров, изд-во «Мир», М., 1978.

Վ. Մ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Վ. Յ. ՄՈՐՈԶՈՎ, Դ. Ի. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

**ԱՄՈՐՖ-ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԶԵՐՄԱՑԻԶԻԿԱԿԱՆ  
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ**

**Ա մ փ ո փ ու մ**

*Դիտարկված է ամորֆ-բյուրեղային պոլիմերների հալման տեսությունը  
Իզինգի միաչափ մոդելի սահմաններում: Ցույց է տված, որ սխտեմի հավա-  
սարակչի ու վիճակից դուրս գալը ուղեկցվում է պոլիմերի ամորֆ-բյուրեղ  
սահմանի մակերևութային էներգիայի աճով:*