

УДК 541(64+127):539.2

В. М. АСЛАНЯН, В. Ф. МОРОЗОВ

О МАТЕМАТИЧЕСКОМ ОПИСАНИИ ПОВЕДЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ ПЛАВЛЕНИЯ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ВНЕШНИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ

Предлагается аналитическое выражение поведения энтальпии (H) плавления аморфно-кристаллических полимеров в зависимости от внешних воздействий

$$\frac{H - H_{\min}}{H_{\max} - H_{\min}} = 1 - a \exp[b(1 - \exp ct)].$$

Утверждается, что данная функция хорошо описывает экспериментальные зависимости.

Ранее было показано, что в процессе внешних воздействий ухудшение эксплуатационных качеств полимерных материалов происходит за счет возникающего несоответствия между непрерывно изменяющимся макромолекулярным ансамблем и исходной «замороженной» надмолекулярной структурой, приводящей к увеличению свободной энергии системы [1]. Информация о характере возрастания свободной энергии в рамках наших теоретических изысканий может быть получена микрокалориметрически [2].

В этой связи представляет интерес аналитическое описание поведения энтальпии плавления полимерной системы в зависимости от времени внешних воздействий.

Как показывают экспериментальные результаты [3], поведение H энтальпии плавления имеет S-образный характер с латентным периодом и кооперативным переходом к насыщению.

Для описания такого процесса предлагается следующее аналитическое выражение:

$$\frac{H - H_{\min}}{H_{\max} - H_{\min}} = f(t) = 1 - a \exp[b(1 - \exp ct)], \quad (1)$$

где a, b и c — эмпирические параметры. Величина c имеет смысл масштабного фактора; a — смысл «начальной фазы», так как $f(t=0) = 1 - a$; b определяет как начальную скорость изменения $f'(t=0) = abc$, так и точку перегиба t_n :

$$\exp(ct_n) = 1/b \quad f(t_n) = 1 - a \exp(b - 1). \quad (2)$$

Путем несложных преобразований выражение (1) можно представить в форме, удобной для определения эмпирических параметров теории методом наименьших квадратов:

$$\ln[1-f(t)] = \varphi(t) = A + B\gamma^t, \tag{3}$$

$$A = \ln a + b, \quad B = b, \quad \gamma = \exp c.$$

Предполагаем, что $m+1$ -значений $\varphi_i (i=0, 1, 2, \dots, m)$ измерены через равные промежутки времени. В противном случае, проведя предварительное сглаживание результатов полиномом третьей степени и выбирая значения φ_i через равные промежутки времени, получаем

$$A = \frac{\sum_{k=0}^{m-1} \varphi_{k+1} \sum_{m=0}^{m-1} \varphi_k^2 - \sum_{k=0}^{m-1} \varphi_k \sum_{k=0}^{m-1} \varphi_k \varphi_{k+1}}{m \sum_{k=0}^{m-1} \varphi_k^2 + \sum_{k=0}^{m-1} \varphi_k \sum_{k=0}^{m-1} \varphi_k \varphi_{k+1} - \left(\sum_{k=0}^{m-1} \varphi_k\right)^2 - \sum_{k=0}^{m-1} \varphi_{k+1} \sum_{k=0}^{m-1} \varphi_k^2},$$

$$\gamma = \frac{m \sum_{k=0}^{m-1} \varphi_k \varphi_{k+1} - \sum_{k=0}^{m-1} \varphi_k \sum_{k=0}^{m-1} \varphi_{k+1}}{m \sum_{k=0}^{m-1} \varphi_k^2 - \left(\sum_{k=0}^{m-1} \varphi_k\right)^2}, \tag{4}$$

$$B = \frac{\sum_{k=0}^m \varphi_k \gamma^k - A \sum_{k=0}^m \gamma^k}{\sum_{k=0}^m \gamma^{sk}}.$$

Расчеты показывают, что функция (1) хорошо описывает экспериментальные зависимости энталпии плавления полимерных материалов и изделий на основе полиэтилена и полиамида.

Кафедра молекулярной физики и биофизики

Поступило 30.11.1981

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Асланян Морозов В. Ф. и др. Структурно-физические аспекты процесса старения аморфно-кристаллических полимеров.—Уч. записки ЕГУ, 1980, № 2, с. 150.
2. Асланян В. М., Морозов В. Ф., Варданян В. И. О теплофизических свойствах аморфно-кристаллических полимеров.— Уч. записки ЕГУ, 1980, № 2, с. 152.
3. Варданян В. И. Влияние ультрафиолетового облучения на термодинамические свойства кристаллизующихся полимеров.—Уч. записки ЕГУ, 1981, № 3, с. 157.

Վ. Մ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Վ. Յ. ՄՈՐՈԶՈՎ

ԱՐՏԱՔԻՆ ԱԶԻԵՑՈՒԹՅԱՆ ԵՆԹԱԼՊԻՎԱԿԱՐ ԱՄՈՐՖ-ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՀԱԼՄԱՆ ԷՆՏԱԼՊԻԱՅԻ ՎԱՐՔԻ ՄԱԹԵՄԱՏԻԿԱԿԱՆ ՆԿԱՐԱԳՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջարկվում է ամորֆ-բյուրեղային պոլիմերների հալման էնտալպիայի վարքի անալիտիկ նկարագրություն կախված արտաքին ազդեցությունների ժամանակից: