

2. Слабко В. В., Попов А. К., Лукиных В. Ф. Письма в ЖТФ, 3, 1263 (1977).
3. Vreken Q. H., H. Hiksboers M. J.. Opt. Comm., 18, 113 (1976).
4. Harter D. J., Boyd R. W.. Phys. Rev., A29, 739 (1984).
5. Shevy Y., Rosenbluch M.. JOSA, B5, 116 (1988).
6. Durbin S. D., Arakelian S. M., Shen Y. R.. Opt. Lett., 6, 411 (1981).
7. Райнтжес Дж. Нелинейные оптические парам. процессы в жидкостях и газах. М., 1987.
8. Григорян Г. Г., Меликян А. О. Квант. электрон., 15, 1050. (1988).

**ԼՈՒՅՍԻ ԷԶՈՐ ԳԵՐԿԱՐՃ ԱԶԴԱԿՆԵՐԻ ԱՆՑՈՒՄԸ ՑԵՋՈՒՄԻ ԱՏՈՄՆԵՐԻ
ԳՈՂՈՐՇԻՆԵՐՈՒՄ ԵՐԿՅՈՏՈՆ ՔՎԱԶԻՌԵԶՈՆԱՆՍԱՅԻՆ
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

Գ. Ա. ԹՈՐՈՍՅԱՆ

Փորձով ուսումնասիրված է լույսի ինտենսիվ գերկարճ ազդակների անցումը ցեզիումի ատոմների գոլորշիներով երկֆոտոն քվազիռեզոնանսային փոխազդեցության պայմաններում: Առաջին անգամ դիտվել է մղման հաճախություններով «կոնական» ճառագայթում, ինչպես նաև մղման ճառագայթման սպեկտրի լայնացում երկֆոտոն $6S_{1/2} - 7S_{1/2}$ անցումից ապալար-քի փոքր արժեքների դեպքում:

**PASSAGE OF HIGH POWER ULTRASHORT PULSES OF
LIGHT IN CAESIUM ATOMIC VAPOR IN CASE OF
TWO-PHOTON QUASI-RESONANT INTERACTION
G. A. TOROSYAN**

The passage of intense ultrashort pulses of light through caesium atomic vapor in case of two-photon quasi-resonant interaction was studied experimentally. For the first time the "conical" emission at pump frequencies and the pump frequency broadening were observed for small detunings from two-photon transition $6S_{1/2} - 7S_{1/2}$.

Изв. АН Армении, Физика, т. 26, вып. 3, с. 158—162 (1991)

УДК 541.64.536.4

**ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ
ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

К. А. МОВСИСЯН

Горьковский филиал ЕрПИ

Р. А. ГАСПАРЯН, А. М. ОВСЕПЯН

Ленинградский государственный университет

(Поступила в редакцию 15 сентября 1990 г.)

Получена зависимость температуры плавления гибкоцепных полимеров как от температуры кристаллизации, так и от ММ. Полученная зависимость позволяет объяснить причины отклонения значения $T_{\text{пл}}^0$, найденные разными авторами при использовании метода линейной экстраполяции графической зависимости $T_{\text{пл}}$ от $T_{\text{к}}$, а также предложить экспериментальный способ определения $T_{\text{пл}}^0$.

Определение величины термодинамической температуры плавления $T_{\text{пл}}^0$, т. е. температуры плавления идеального монокристалла полимера, представляет огромный интерес. Существующий экспериментальный метод линейной экстраполяции графической зависимости температуры плавления от температуры кристаллизации полимера [1], к сожалению, не имеет твердой теоретической основы.

В данной работе получена зависимость температуры плавления от температуры кристаллизации полимера. Полученная зависимость позволяет объяснить причины отличия значения $T_{\text{пл}}^0$, найденные различными авторами при использовании метода линейной экстраполяции графической зависимости $T_{\text{пл}}$ от T_k .

В работе [2] получено выражение для термодинамического потенциала образования кристаллического зародыша толщиной l и площадью поперечного сечения S ,

$$\Delta g = 2\sigma_t S + \sigma_b \sqrt{S} l - \Delta h (1 - T/T_{\text{пл}}^0) S l + \sigma \frac{l}{L-l} S, \quad (1)$$

где σ_t , σ_b — удельные торцевая и боковая поверхности энергии; Δh — удельная энтальпия идеального макроскопического кристалла полимера; L — размер «микрообласти» вдоль оси цепи (напомним, «микрообластью» мы именуем область, включающую в себя кристаллит и валентно связанную с ним аморфную область); C — константа, определяемая формой кристаллита. Последнее слагаемое в (1) связано с изменением конформационной энтропии ($\sum_i \Delta S_i$) аморфных участков цепей, валентно связанных с растущим кристаллитом. При нахождении $\sum_i \Delta S_i$ в фактор σ мы включили как эффекты, связанные с наличием в расплаве зацеплений макромолекул, так и эффекты, обусловленные конечностью размера клубка (R) макромолекул в расплаве полимера. В результате для σ найдено [2],

$$\sigma = \frac{5k\epsilon v T_k}{2a} \cdot \frac{1}{1 - L^*/l_c}, \quad (2)$$

где a — эффективная площадь поперечного сечения сегмента; ϵ — относительное число аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом; $v = 1 + l^*/l_c$, l^* — критическая толщина зародыша; l_c — среднее расстояние между зацеплениями макромолекул.

Равновесный размер L^* определяется из условия минимума удельного термодинамического потенциала $\Delta G = N \Delta g = (1/LS) \Delta g$ (N — концентрация микрообластей). Заметим, что в конечном закристаллизованном образце L^* соответствует большому периоду, наблюдаемому методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

Равновесная температура плавления $T_{\text{пл}}$ определяется из условий [3]

$$\Delta g = 0; \quad \partial \Delta g / \partial l = 0. \quad (3)$$

Подставляя (1), с учетом (2), в условие (3) после несложных преобразований находим

$$T_{\text{пл}}^* = T_{\text{пл}}^{\circ} \left[1 - \frac{2\sigma_T}{L^* \Delta h} \left(1 + \sqrt{\frac{3k_{\text{ев}} T_k}{4\sigma_T \alpha (1 - L^*/R)}} \right)^2 \right]. \quad (4)$$

Для полимеров, закристаллизованных в блоке, когда размеры ламелей велики в направлении, перпендикулярном оси цепи, выполнимо условие $\sqrt{S/l} \gg 1$. В этом случае конечная степень кристалличности α и большой период L^* определяется из системы уравнений [2].

$$\begin{aligned} 2\sigma_T - \frac{3k_{\text{ев}} T_k}{2\alpha (1 - L^*/R)} \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right)^2 &= 0, \\ L^* \alpha^2 \left[1 + \frac{l^* (1 - \alpha)}{\alpha^2 (1 - L^*/R) R} \right] &= l^*, \\ l^* &= 4\sigma_T T_{\text{пл}}^{\circ} / \Delta h \cdot \Delta T. \end{aligned} \quad (5)$$

Выражение (4) с использованием системы (5) приводится к виду

$$T_{\text{пл}}^* = \frac{1}{2} \left\{ T_{\text{пл}}^{\circ} \left[1 - \frac{2\sigma_T (1 - \alpha)}{\alpha^2 \Delta h (1 - L^*/R) R} \right] + T_k \right\}. \quad (6)$$

Необходимо заметить, что соотношение (6) применимо лишь в области температур $T_k < T_{\text{co}}(R)$, где $T_{\text{co}}(R)$ определяется из условия

$$L^*(T_{\text{co}})/R = 1/[1 - \alpha(T_{\text{co}})].$$

В области $T_k \geq T_{\text{co}}(R)$ кристаллизация проходит в неравновесных условиях и прекращается ввиду невозможности перехода к более равновесной фазе кристаллизации с выпрямленными цепями. При достаточных степенях переохлаждения ΔT и для полимеров высокого молекулярного веса выполнимо условие $L^*/R \ll 1$. В этом случае соотношение (6) примет вид

$$T_{\text{пл}}^* = \frac{1}{2} \left\{ T_{\text{пл}}^{\circ} \left[1 - \frac{2\sigma_T (1 - \alpha)}{\alpha^2 \Delta h \cdot R} \right] + T_k \right\}. \quad (7)$$

Из соотношений (6) и (7) следует, что рост ММ (напомним, $R \sim M^{1/2}$) полимера приводит к росту $T_{\text{пл}}^*$, что и наблюдается на эксперименте [1]. Кроме того из (7) видно, что даже для полимеров высокого ММ наблюдается слабое отклонение от прямолинейной зависимости $T_{\text{пл}}^*$ от T_k , которое выполняется лишь в пределе $R \rightarrow \infty$ и определяется соотношением

$$T_{\text{пл}}^* = \frac{1}{2} (T_{\text{пл}}^{\circ} + T_k). \quad (8)$$

Следует заметить, что по мере роста T_k отклонение от зависимости (8) увеличивается и при $T_k \rightarrow T_{co}(R)$ температура плавления $T_{пл}^*$ также стремится к $T_{co}(R)$. На рис. 1 приведена качественная картина зависимости $T_{пл}^*$ от T_k , построенная, согласно соотношениям (6) и (7) и иллюстрирующая отклонение от прямолинейной зависимости. Прямые (1) и (2) на рис. 1 соответствуют уравнениям $T_{пл}^* = T_k$ и (8), соответственно. Пересечение этих прямых дает величину термодинамической температуры $T_{пл}^0$. Из рис. 1 становится ясно, почему линейная экстраполяция экспериментальных данных $T_{пл}^*$ различных участков T_k (соответствующих большим и малым степеням переохлаждения ΔT) приводит к различным значениям $T_{пл}^0$ [4]. В частности, в [4] показано, что экспериментальные данные зависимости $T_{пл}^*$ от T_k , соответствующие большим степеням переохлаждения, с хорошей точностью ложатся на прямую [8]. Таким образом, как видно из рис. 1 (см. также формулу (7)) для определения значения $T_{пл}^0$ необходимо экстраполировать значения $T_{пл}^*$ полимеров высокого ММ с совершенной структурой кристаллов, закристаллизованных при больших степенях переохлаждения.

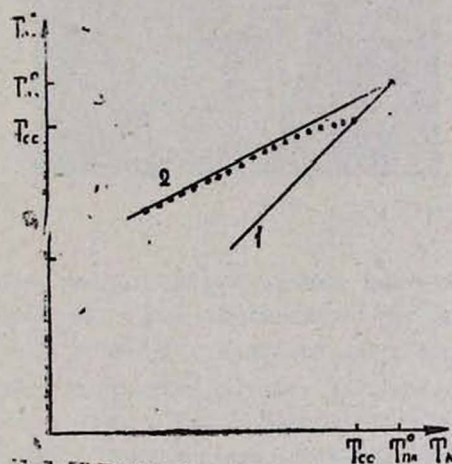


Рис. Зависимость температуры плавления гибкоцепных полимеров от температуры кристаллизации. 1 — $T_{пл}^* = T_k$; 2 — соответствует уравнению (8); точки нанесены согласно соотношениям (6) и (7).

В заключение авторы выражают признательность Фрейкею С. Я. за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Менделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М., Л. 1966.
2. Гаспарян Р. А. и др. Высокомолекулярные соединения. Б. 81. 391 (1988).
3. Гаспарян К. А. и др. Высокомолекулярные соединения. Б. 30. 465 (1933).
4. Вундерлих Б. Физика макромолекул, Изд. Мир, М., 3, 55 (1934).

ՀԿՈՒՆԱՇՂԹԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՀԱԼՄԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ԿԱԽՈՒՄԸ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻՑ

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

Ստացված է ճկուն շղթաներով պոլիմերների համար հալման շերմաստիճանի կախվածությունը ինչպես բյուրեղացման շերմաստիճանից, այնպես էլ մոլեկուլյար զանգվածից: Ստացված կախվածությունը հնարավորություն է տալիս բացատրելու T_{m}^* -ի տարբեր արժեքների ունենալը, որոնք գտնվել են տարբեր հեղինակների կողմից T_{m} -ի T_c -ից ունեցած դրաֆիկական կախվածությամբ գծային էքստրապոլիացիայի մեթոդի կիրառմամբ: Առաջին փորձում T_{m}^* -ի որոշման էքստրապոլացիայի եղանակ:

DEPENDENCE OF MELTING TEMPERATURE OF CROSSLINKED POLYMERS ON THE CRYSTALLIZATION TEMPERATURE

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

A dependence of melting temperature of crosslinked polymers on the crystallization temperature as well as on the molecular mass was found. This dependence allowed us to account for the difference of T_{m}^* obtained by different authors using the method of linear extrapolation of graphical dependence of T/c_r on T/c , and also to propose an experimental technique for the determination of T^*/c_r .