

ԲԵՎԵՌԱՅՄԱՆ ՀԱՐՔՈՒԹՅԱՆ ՅԱՐԱԴԻՆԻ ՊՏՈՒՅՏԻ ԿԱԽՈՒՄԸ ՀԱՃԱԽՈՒ-
ԹՅՈՒՆԻՑ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԳՈՂՈՐՇԻՆԵՐՈՒՄ ԲՈՒՅՅԵՐԱՅԻՆ
ԳԱԶԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ա. Մ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ շափելով գծալին բևեռացված ճառագայթման ձարազի պտույտի անկյան մեծությունը, կախված հաճախությունից, կարելի է որոշել ատոմական մակարդակների միջև բնակեցումների տարբերության կախումը ապալարքից: Փորձնականորեն ցույց է տրված, որ բուժերային գազի առկայությունը տարբեր կերպ է փոխում բնակեցումների կախումը հաճախությունից նատրիումի D_1 , D_2 գծերի ադիաբատիկ և ստատիկ բևեռի վրա:

FREQUENCY DEPENDENCE OF FARADAY ROTATION OF
POLARIZATION PLANE OF RADIATION IN SODIUM VAPOUR
IN THE PRESENCE OF BUFFER GAS

A. M. BADALYAN

It is shown, that measuring the frequency dependence of the angle of Faraday rotation of linearly polarized radiation in sodium vapour, one can obtain the difference of atomic levels population as a function of detuning. The influence of buffer-gas is essentially different on adiabatic and static wings of D_1 - and D_2 -lines.

Изв. АН Армении, Физика, т. 27, вып. 2, с. 92—96. (1992)

УДК 541.64.536.4

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ
СТРУКТУРНЫЕ НЕРЕГУЛЯРНОСТИ

К. А. МОВСИСЯН

Горисский филиал ЕрПИ

Р. А. ГАСПАРЯН, А. М. ОВСЕПЯН

Ленинградский государственный университет

Получено уравнение кинетики кристаллизации полимеров, содержащих структурные нерегулярности. Показано, что полученное соотношение позволяет объяснить экспериментальные изотермы кристаллизации таких полимеров.

В работе [1] получено выражение для термодинамического потенциала Δg образования кристаллического зародыша толщиной l и площадью поперечного сечения S в полимерах

$$\Delta g = 2\sigma_T S + C\sigma_b \sqrt{S} \cdot l - \Delta h (1 - T/T_{на}^0) Sl + \sigma \frac{l}{L-l} S, \quad (1)$$

где σ_T , σ_b — удельная торцевая и боковая поверхностные энергии; Δh ,

$T_{\text{пл}}^{\circ}$ — удельная энтальпия и температура плавления идеального макроскопического кристалла; L — размер «микрообласти» вдоль оси цепи (под «микрообластью» понимается область, включающая в себя кристаллит и валентно связанную с ним аморфную область); S — 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 включены эффекты, связанные с наличием в расплаве зацеплений макромолекул, а именно, при образовании кристаллита межмакромолекулярные зацепления переходя в межкристаллитное пространство, как бы уменьшают эффективную толщину аморфной прослойки ($L - l$) в $\nu = 1 - l^*/l_c$ раз (l^* — критическая толщина зародыша; l_c — среднее расстояние между зацеплениями макромолекул в расплаве).

При описании процесса кристаллизации полимеров, содержащих структурные нерегулярности, необходимо заметить, что зародышеобразование и последующая кристаллизация будут протекать в ограниченных областях. Поэтому размер этих областей R_c будет, естественно, оказывать влияние как на термодинамику, так и кинетику кристаллизации, т.е. в выражении (1) необходимо учесть эффекты, связанные с конечностью R_c . Когда размер «микрообласти» L сравнивается с R_c структурные нерегулярности (сшивки, в случае статистически сшитых полимеров или некристаллизующая компонента, в случае сополимеров) прекратят как дальнейший рост L , так и процесс кристаллизации. По аналогии с работой [2], в которой учтен вклад в $\sum_i \Delta S_i$ эффектов, связанных с конечностью длины макромолекулы в расплаве гибкоцепного гомополимера, получим следующее выражение для σ , учитывающее содержание структурных нерегулярностей в полимерах

$$\sigma = \frac{3K\varepsilon\nu T}{2\alpha(1 - L/R_c)} \quad (2)$$

где K — постоянная Больцмана; ε — относительное число аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом и конформационно препятствующих его росту; α — эффективная площадь сегмента макромолекулы.

При описании кинетики перехода объемной доли (x) полимера в кристаллическую фазу к моменту времени t обычно используют уравнение, учитывающее, что $x \rightarrow \alpha_k$ (α_k — конечная степень кристаллическости) в конце процесса [3],

$$\ln[1/(1 - x/\alpha_k)] = \frac{\rho_k}{\alpha_k \rho_k} \int_0^t V(t, \tau) \dot{N}(\tau) d\tau \quad (3)$$

где $N(\tau)$ —частота нуклеации в единице объема полимера еще не перешедшего в кристаллическую фазу; $V(t, \tau)$ —соответствующий моменту времени t объем растущего кристаллического центра, который возник в момент $\tau \leq t$; ρ_k, ρ_m —плотности кристаллической и жидкой фазы полимера. Упрощающие предположения относительно $N(\tau)$ и $V(t, \tau)$, а именно: гомогенная нуклеация и p -мерный линейный рост, обычно пригодные для низкомолекулярных соединений, приводят к следующему уравнению кинетики кристаллизации

$$\ln [1/(1 - x/a_k)] = \frac{1}{a_k} K_k t^{n+1}. \quad (4)$$

Ясно, что для полимеров, содержащих структурные нерегулярности, предположение об p -мерном линейном росте непригодно. Поэтому, цель данной работы, при разумном предположении относительно $V(t, \tau)$ учитывающее наличие структурных нерегулярностей, получить выражение для кинетики кристаллизации таких полимеров.

Подставляя (1), с учетом (2), в условия экстремума $(\partial \Delta g / \partial l)_{S, L^*} = 0$ и $(\partial \Delta g / \partial S)_{S, L^*} = 0$ нетрудно получить уравнение, описывающее линию фазового перехода в плоскости (S, l)

$$2\sigma_T \frac{C\sigma_0 l}{\sqrt{S}} - \frac{3K_{\epsilon\nu} T l^2}{2\alpha(1 - L^*/R_c)(L^* - l)^2} = 0. \quad (5)$$

Учитывая, что для полимеров, обычно $(C\sigma_0 l_k / 2\sigma_T \sqrt{S_k}) \ll 1$, из (5) найдем соотношение, позволяющее определить конечную толщину кристаллита l_k ,

$$2\sigma_T - \frac{3K_{\epsilon\nu} T l_k^2}{2\alpha(1 - L^*/R_c)(L^* - l_k)^2} = 0. \quad (6)$$

Равновесный размер «микрообласти» L^* определяется из условия минимума удельного термодинамического потенциала $\Delta G = N\Delta g$, (N —концентрация «микрообластей») [4].

Соотношение (5) позволяет при заданном законе роста S определить значение толщины l кристаллита в любой момент t изотермической кристаллизации. Используя (5) и (6), после несложных преобразований получим

$$l = l_k \frac{4\sigma_T \sqrt{S}}{C\sigma_0 f(\alpha, \alpha_k) l + 4\sigma_T \sqrt{S}}, \quad (7)$$

где

$$f(\alpha, \alpha_k) = \frac{\alpha_k(1 - \alpha)^2}{\alpha_k(1 - \alpha) + \alpha(1 - \alpha_k)}, \quad \alpha \equiv l/L^*. \quad (8)$$

Если допустить, что в поперечном направлении кристаллит полностью заполняет предоставленную ему область, т. е. $\sqrt{S_k} = R_c$, то

определяя степень кристалличности, как $x_k = (S_k l_k / R_e^2 L^*)$, получим $x_k = l_k / L^*$. Согласно (8) f изменяется в пределах $(1 - x_k) / 2 \leq f \leq 1$. Обычно для полимеров, содержащих структурные нерегулярности, $x_k \leq 0,3$, поэтому для упрощения дальнейших выкладок будем полагать $f(x, x_k) = 1$.

При выборе закона роста кристаллита в поперечном к оси цепи направлении нужно учесть, что в начальной стадии роста можно применить линейный закон, а в конце процесса, когда $\sqrt{S} \leq R_e$, должен наблюдаться резкий спад скорости роста. В связи с этим для полимеров, содержащих структурные нерегулярности, на наш взгляд, необходимо использовать следующий закон роста \sqrt{S}

$$\sqrt{S} = R_e \left(1 - e^{-\frac{t-\tau}{\tau_s}} \right). \quad (9)$$

Параметр $\tau_s \sim 1/q_0$ (q_0 — вектор линейного роста в начале процесса) зависит как от свойств полимера, так и от температуры кристаллизации.

Используя (7) и (9) получим выражение для объемного роста кристаллита в полимерах, содержащих структурные нерегулярности

$$V(t, \tau) = R_e^2 l_k \frac{\left(1 - e^{-\frac{t-\tau}{\tau_s}} \right)^3}{\gamma + \left(1 - e^{-\frac{t-\tau}{\tau_s}} \right)}, \quad (10)$$

где

$$\gamma = \frac{C \sigma_s l_k}{4 \sigma_T R_e}. \quad (11)$$

Полагая, что скорость нуклеации \dot{N} остается постоянной в процессе кристаллизации, что вполне приемлемо для рассматриваемых полимеров, и подставляя (10) в (3), после интегрирования по τ получим

$$\ln [1 - x/a_k] = \frac{\rho_k \dot{N} R_e^2 l_k \tau_s}{\alpha_k \rho_m (1 + \gamma)} \left[\ln(1 - \theta) + (1 + \gamma) \frac{\theta^2}{2} + (1 - \gamma^2) \theta + \gamma^3 \ln \left(1 + \frac{\theta}{\gamma} \right) \right], \quad (12)$$

где

$$\theta = 1 - \exp(-t/\tau_s).$$

Заметим, что на начальной стадии кинетики кристаллизации, т. е. при $t \ll \tau_s$, выражение (12) переходит в (4) с $p=3$. При $R_e \rightarrow \infty$, что согласно (11) соответствует $\gamma \rightarrow 0$, выражение (12) переходит в

$$\ln [1/(1 - x/a_k)] = \frac{\rho_k \dot{N} q_0^2 l_k}{\alpha_k \rho_m} \cdot \frac{t^3}{3}, \quad (13)$$

что соответствует двумерному линейному росту. При получении (13) мы учли, что $q_0 = R_e/\tau_s$.

На завершающей стадии процесса кристаллизации, т. е. при $t \gg \tau_s$, выражение (12) принимает вид

$$\ln [1/(1 - x/\alpha_k)] = \frac{\rho_k \dot{N} R_c^2 \cdot L_k}{\alpha_k \cdot \rho_m (1 + \gamma)} t,$$

что соответствует уравнению (4) с $p=0$.

Таким образом, можно утверждать, что выражение (12) соответствовало бы упрощенному соотношению (4), лишь при условии уменьшения показателя p в процессе кристаллизации с $p=3$ до $p=0$. Кроме того, как следует из (12), существенные изменения p должны наблюдаться в области времен кинетики кристаллизации $t \sim \tau_s$. Заметим, что рост температуры приводит к уменьшению величины начальной скорости линейного роста q_0 , что в свою очередь приведет к росту τ_s (отметим, что $q_0 = R_c/\tau_s$). В этом случае область существенных изменений p будет иметь тенденцию «размазывания» (растягивания) вдоль оси времени кристаллизации. Анализ экспериментальных данных по кинетике кристаллизации полибутадиена и разветвленного полиэтилена (см. рис. 92 и 93 работы [3]) подтверждают выше сказанное, а именно, что экспериментальные изотермы могли бы соответствовать упрощенному уравнению (4) лишь в том случае, если p уменьшается со степенью завершенности кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаспарян К. А. и др. Высокомолекулярные соединения Б. 30, 645 (1988).
2. Гаспарян Р. А. и др. Высокомолекулярные соединения Б. 31, 391 (1989).
3. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.—Л., 1966, 336 с.
4. Гаспарян Р. А. и др. Высокомолекулярные соединения Б. 31, 215 (1989).

ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԱՆԿԱՆՈՆՈՒԹՅՈՒՆ ՊԱՌՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՈՒՄԸ

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

Ստացված է հավասարում կառուցվածքային անկանոնություն պարունակող պոլիմերների բյուրեղացման կինետիկայի համար: Ցույց է տրված, որ ստացված անկանոնությունը հնարավորություն է տալիս բացատրելու այդպիսի պոլիմերների փորձական իզոթերմները:

THE CRYSTALLIZATION OF POLYMERS CONTAINING STRUCTURAL IRREGULARITIES

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

An equation of crystallization kinetics of polymers containing structural irregularities was obtained. It is shown that this relation allows one to account for the experimental isotherms of crystallization of such polymers.