

Гаспарян Роланд Абрамович, Беляев Валентин Михайлович, Боборыкина Екатерина Николаевна,
Машков Юрий Александрович

**ВЛИЯНИЕ ОДНООСНОЙ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА КИНЕТИКУ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛИНЕЙНЫХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Изучен вопрос о влиянии одноосной ориентационной деформации на кинетику микродвухфазного фибриллярного кристаллического перехода в линейных гибкоцепных полимерах. Показано, что, в принципе, кинетика кристаллизации одноосно ориентированного расплава линейного гибкоцепного полимера может быть описана уравнением Аврами, если предположить, что показатель n в процессе фазового перехода уменьшается от $n=2$ до $n=0$. При высокой скорости начального линейного роста q вдоль оси фибриллы показатель n в уравнении Аврами обращается в нуль на ранних стадиях кристаллизации.

Адрес статьи: www.gramota.net/materials/1/2014/7/14.html

Статья опубликована в авторской редакции и отражает точку зрения автора(ов) по рассматриваемому вопросу.

Источник

Альманах современной науки и образования

Тамбов: Грамота, 2014. № 7 (85). С. 55-58. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: www.gramota.net/editions/1.html

Содержание данного номера журнала: www.gramota.net/materials/1/2014/7/

© Издательство "Грамота"

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: www.gramota.net

Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: almanac@gramota.net

Список литературы

1. Адилов А. Г. К вопросу функционирования эргативного падежа в табасаранском языке. Махачкала, 1999.
2. Генко А. Н. Диалектологический очерк табасаранского языка. М.: Academia, 2005.
3. Жирков Л. И. Табасаранский язык. Грамматика и тексты. М. – Л., 1948.
4. Загиров Н. В. Морфологические особенности говоров этгского диалекта табасаранского языка // Дагестанский лингвистический сборник. М., 1996. Вып. 2.
5. Курбанов К. К. Морфология табасаранского языка: пособие для учителя. Махачкала: Дагучпедгиз, 1986.
6. Магомедов А. А. Табасаранский язык. Тбилиси, 1965.
7. Ханмагомедов Б. Г.-К. Табасаранский язык // Языки народов СССР: в 5-ти т. М., 1967. Т. 4. Иберийско-кавказские языки. 712 с.
8. Шалбузов К. Т. Некоторые особенности нитрикского диалекта табасаранского языка // Научно-практическая конференция молодых ученых Дагестана «Молодежь и общественный прогресс». Махачкала, 1978. Ч. 1.

NOUN MORPHOLOGICAL PECULIARITIES IN THE NITRIKSKII DIALECT OF THE TABASARAN LANGUAGE

Gadzhieva Nargilya Azadovna, Ph. D. in Philology
Yarova Yarkhanum Rizaevna, Ph. D. in Philology
Dagestan State Pedagogical University
Gadzhieva_nargilya@mail.ru

This article analyzes the morphological peculiarities of the noun in the Nitrikskii dialect of the Tabasaran language that distinguish this dialect from the literary language and other Tabasaran dialects. The characteristic features of the Nitrikskii dialect are reflected in the formation of different morphological forms, especially the plural of the noun and its declension.

Key words and phrases: plural; suffix; declension; locative; objective case; ergative; indicator; reduction; formant.

УДК 541.64:536.7

Физико-математические науки

Изучен вопрос о влиянии одноосной ориентационной деформации на кинетику микродвухфазного фибриллярного кристаллического перехода в линейных гибкоцепных полимерах. Показано, что, в принципе, кинетика кристаллизации одноосно ориентированного расплава линейного гибкоцепного полимера может быть описана уравнением Аврами, если предположить, что показатель n в процессе фазового перехода уменьшается от $n=2$ до $n=0$. При высокой скорости начального линейного роста q_1 вдоль оси фибриллы показатель n в уравнении Аврами обращается в нуль на ранних стадиях кристаллизации.

Ключевые слова и фразы: полимеры; гибкоцепные полимеры; плавление полимеров; фазовые переходы; кристаллизация; энтропия.

Гаспарян Роланд Абрамович, д. ф.-м. н., профессор

Беляев Валентин Михайлович, к. ф.-м. н., доцент

Боборыкина Екатерина Николаевна, к. ф.-м. н., доцент

Машков Юрий Александрович, к. ф.-м. н., доцент

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

roland.gasparyan@yandex.ru; ecatnic@rambler.ru; valbelyaev@yandex.ru; yurymash@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ ОДНООСНОЙ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛИНЕЙНЫХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ[©]

Рассмотрим структурные изменения, возникающие в расплаве линейного гибкоцепного полимера в процессе ориентационной деформации, например, одноосного растяжения расплава в λ раз. Для этого обратимся к модели рептации [1], согласно которой каждая из цепей полимерного расплава находится в трубке, образованной соседними цепями. Пока трубки двух макромолекул соседствуют в данной области пространства, в этой области имеется межмакромолекулярное зацепление (квазисшивки); как только одна из цепей выползает из данной области расплава, квазисшивки релаксируют. Время релаксации квазисшивок $\tau^* \sim R^{6.8}$ [Там же], где R – среднее расстояние между концами макромолекул в расплаве. Следует отметить, что толщина трубки, в которой находится макромолекула, равна среднему расстоянию между ближайшими зацеплениями $l_e \sim aN_e^{1/2}$. Здесь a – длина сегмента макромолекулы, N_e – число сегментов вдоль оси цепи между ближайшими межмакромолекулярными зацеплениями. Длина осевой линии трубки $L \sim (N/N_e)l_e \sim aN/N_e^{1/2}$. Следует отметить, что модель рептации применима при $N \gg N_e$, т.е. когда число

квазисшивок в расчете на цепь намного больше единицы. При этом длина осевой линии трубки намного меньше контурной длины aN макромолекулы, поскольку $N_e \gg 1$.

Структурная перестройка, протекающая в расплаве линейного гибкоцепного полимера в процессе одноосной ориентационной деформации, по-видимому, заключается в следующем: трубки, в которых находятся макромолекулы, стремятся установиться вдоль оси ориентации и, выпрямляясь, будут увеличивать среднее расстояние между концами макромолекул в λ раз. При некотором значении критической степени растяжения λ_c , определяемой из условия [3]

$$\lambda_c = L / R = N / N_e^{1/2} = R / l_e, \quad (1)$$

трубки окажутся полностью выпрямленными и направленными вдоль оси ориентации. В процессе кристаллизации расплава, ориентированного до степеней растяжения $\lambda \sim \lambda_c$, структурные дефекты, препятствующие процессу кристаллизации расплава, должны покинуть внутреннюю область трубки для реализации термодинамически выгодной формы роста кристаллита в виде микрофибриллы. Структурные дефекты, скапливаясь в межфибриллярных аморфных прослойках поперек оси «с» кристаллита, приведут к термодинамическому потенциалу образования микрофибриллы длиной l и площадью поперечного сечения S [Там же]

$$\Delta g = 2\sigma_T S + c\sigma_\delta \sqrt{Sl} - \Delta h \left(1 - \frac{T}{T_{nl,\lambda}^0}\right) Sl + c\sigma \frac{S^{3/2}l}{Q - S}, \quad (2)$$

где

$$\sigma = \frac{3k\varepsilon T}{2a\sqrt{b}}. \quad (3)$$

В формулах (2) и (3) введены обозначения: σ_T , σ_δ – удельные торцевая и боковая поверхностные энергии; c – константа, определяемая формой поперечного сечения микрофибриллы; T – температура кристаллизации; Δh , $T_{nl,\lambda}^0$ – удельная энтальпия и температура фазового перехода идеального макроскопического кристалла в ориентированное до степени растяжения λ состояние расплава; k – постоянная Больцмана; Q – площадь поперечного сечения микрофибриллы и прилегающей к ней аморфной области; a – длина сегмента макромолекулы; b – площадь поперечного сечения макромолекулы; ε – относительное число аморфных участков цепей, валентно связанных с микрофибриллой и конформационно препятствующих ее росту поперек оси «с».

Подставляя выражение (2) в условия экстремума термодинамического потенциала $(\partial \Delta g / \partial l)_{Q,S} = 0$; $(\partial \Delta g / \partial S)_{Q,l} = 0$, после несложных преобразований получим уравнение

$$c \left[\sigma_\delta - \sigma \frac{(Q^* + S)S}{(Q^* - S)^2} \right] - \frac{4\sqrt{S}}{l} \sigma_T = 0, \quad (4)$$

описывающее линию микродвухфазного фибриллярного кристаллического перехода в плоскости (S, l) . Здесь Q^* – равновесное площади поперечного сечения «микрообласти» (под микрообластью понимается микрофибрилла и прилегающая к ней аморфная область).

Используя выражения для удельного термодинамического потенциала $\Delta G = (1/LG)\Delta g$, найдем значение Q^* из условия минимума производной $(\partial \Delta G / \partial Q)_{l,S} = 0$. Подставляя формулу (2) в условие минимума ΔG , получим для конечных размеров микрофибриллы l_k и S_k соотношение [Там же]

$$c \left[\sigma_\delta - \sigma \frac{(Q^* + S_k)S_k}{(Q^* - S_k)^2} \right] - \frac{4\sqrt{S_k}}{l_k} \sigma_T = 0. \quad (5)$$

Если допустить, что фазовая траектория кристаллического роста протекает вдоль линии фазового перехода в плоскости (l, S) , то в качестве кинетического уравнения можно использовать диффузионное уравнение типа Фокера – Планка, описывающее рост l в случае фибриллярной кристаллизации.

При описании кинетики перехода объемной доли x полимера в кристаллическую фазу к моменту времени t обычно используют уравнение, учитывающее, что $x \rightarrow \alpha_k$ в конце процесса [4; 6]

$$\ln \frac{1}{1 - x / \alpha_k} = \frac{\rho_k}{\alpha_k \rho_a} \int_0^t V(t, \tau) N(\tau) d\tau. \quad (6)$$

Здесь $N(\tau)$ – частота нуклеации на единицу объема полимера, еще не перешедшего в кристаллическую фазу; $V(t, \tau)$ – соответствующий моменту времени t объем растущего кристаллита, который возник в момент τ ($\tau < t$); ρ_k и ρ_a – плотности кристаллической и аморфной фазы полимера.

Упрощенные предположения относительно $N(\tau)$ и $V(t, \tau)$, а именно гомогенная нуклеация и n -мерный линейный рост, обычно пригодные для низкомолекулярных соединений, приводят к уравнению Аврами [2; 4]

$$\ln \frac{1}{1 - x / \alpha_k} = \frac{1}{\alpha} k_n t^{n+1}. \quad (7)$$

Для того чтобы описать кинетику фибриллярной кристаллизации в одноосно ориентированном расплаве линейного гибкоцепного полимера, как следует из уравнения (6), необходимо найти закон объемного роста $V(t, \tau)$ микрофибриллы.

Уравнение (4) при заданном законе роста $l(t)$ позволяет определить рост поперечного сечения S микрофибриллы:

$$\sqrt{S} = \sqrt{S_k} \frac{[4\sigma_T \sqrt{S_k} f(\alpha, \alpha_k) / l_k + c\sigma_\delta]}{c\sigma_\delta l(t) + 4\sigma_T \sqrt{S_k} f(\alpha, \alpha_k)} l(t), \quad (8)$$

где

$$f(\alpha, \alpha_k) = \frac{\alpha_k (1 - \alpha)^2}{\alpha_k (1 - \alpha) + \alpha (1 - \alpha_k)}; \quad \alpha = \frac{S}{Q^*}; \quad \alpha_k = \frac{S_k}{Q^*}.$$

Здесь Q – равновесное значение суммарной площади микрофибриллы и прилегающей к ней прослойки.

Если считать, что рост фибриллы вдоль оси цепи протекает по закону

$$l(t) = l_k \{1 - \exp[-(t - \tau) / \tau_l]\}, \quad (9)$$

то нетрудно получить выражение объемного роста микрофибриллы:

$$V(t, \tau) = S_k l_k (1 + \gamma) \frac{\{1 - \exp[-(t - \tau) / \tau_l]\}^3}{\{\gamma + 1 - \exp[-(t - \tau) / \tau_l]\}^2}, \quad (10)$$

где

$$\gamma = \frac{4\sigma_T \sqrt{S_k}}{c\sigma_\delta l_k} f(\alpha, \alpha_k). \quad (11)$$

Подставляя выражение (10) в уравнение (6), после несложных преобразований получим

$$\ln(1 - x / \alpha_k) = \frac{\rho_k}{\alpha_k \rho_a} N S_k l_k \tau_l \left[\ln(1 - \theta) + (1 + \gamma) \theta + \frac{\gamma^2 \theta}{\gamma + \theta} - \frac{(3\gamma + 2) \gamma^2}{1 + \gamma} \ln \left(1 + \frac{\theta}{\gamma} \right) \right], \quad (12)$$

$$\text{где } \theta = 1 - \exp(-t / \tau_l).$$

Уравнение (12) описывает кинетику микродвухфазного фибриллярного кристаллического перехода в одноосно ориентированных линейных гибкоцепных полимерах. Следует отметить, что при временах перехода, удовлетворяющих условию $t > \tau_l$, уравнение (12) упрощается:

$$1 - x / \alpha_k = \exp(-t / \tau_k); \quad \tau_k = \frac{\rho_a \alpha_k}{\rho_k N S_k l_k}. \quad (13)$$

Также отметим, что кинетика кристаллизации одноосно ориентированного расплава линейного гибкоцепного полимера, в принципе, может быть описана уравнением Аврами, если полагать, что показатель n по мере завершенности фазового перехода изменяется от $n = 2$ до $n = 0$. При высокой скорости начального линейного роста q_l вдоль оси фибриллы условие $t > \tau_l$, приводящее к уравнению (13), наступает уже на ранних стадиях кристаллизации.

В настоящей работе предполагается структурная перестройка всего расплава в ориентирующем механическом поле. При этом зацепления макромолекул, релаксируя и возникая в новых областях, создают пространственную топологию, позволяющую трубкам, в которых находятся макромолекулы, выпрямляясь, устанавливаться вдоль оси ориентации. Таким образом, можно сказать, что описанная ориентация расплава сводится к переводу его из изотропного в нематическое жидкокристаллическое состояние.

В работе [5] было показано, что для полимеров не слишком высокой молекулярной массы (ММ) удастся достичь предельных значений $\lambda_m \sim 30 - 35$. Что касается образцов с высокими значениями ММ ($ММ > 10^6$), то достигаются лишь степени расширения $\lambda_m \sim 10 - 11$. Очевидно, что в первом случае значения ММ недостаточно высоки для создания в расплаве полимера трубок зацеплений. Поэтому процесс приводит к микрофибриллярной структуре в результате перекристаллизации исходных ламелей с распусканьем складок. В случае высокой ММ зацепления, ограничивающие движения макромолекул в ориентирующем поле, не позволяют осуществить переход к микрофибрилле.

Список литературы

1. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. Л., 1990.
2. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1977. Т. 2.
3. Гаспарян Р. А., Гаспарян О. Р., Машков Ю. А., Беляев В. М. Кристаллизация линейных гибкоцепных полимеров в условиях одноосной ориентационной деформации // Альманах современной науки и образования. Тамбов: Грамота, 2014. № 1. С. 30-32.
4. Гаспарян Р. А., Френкель С. Я. Термокинетика кристаллизации гибкоцепных полимеров // Высокомолекулярные соединения А. 1997. Т. 39. № 5. С. 842-847.
5. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Мир, 1982.
6. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. М. – Л.: Химия, 1966.

UNIAXIAL ORIENTATIONAL DEFORMATION INFLUENCE ON CRYSTALLIZATION KINETICS OF FLEXIBLE-CATENARY LINEAR POLYMERS

Gasparyan Roland Abramovich, Doctor in Physical-Mathematical Sciences, Professor
Belyaev Valentin Mikhailovich, Ph. D. in Physical-Mathematical Sciences, Associate Professor
Boborykina Ekaterina Nikolaevna, Ph. D. in Physical-Mathematical Sciences, Associate Professor
Mashkov Yurii Aleksandrovich, Ph. D. in Physical-Mathematical Sciences, Associate Professor
Saint Petersburg State Polytechnical University
roland.gasparyan@yandex.ru; ecatnic@rambler.ru; valbelyaev@yandex.ru; yurymash@yandex.ru

The authors explored the influence of uniaxial orientational deformation on the kinetics of micro-two-phase fibrillar crystalline transition in linear flexible-catenary polymers. It is shown that the crystallization kinetics of the uniaxially oriented melt of a linear flexible-catenary polymer can be described by Avrami equation assuming that the index n in phase transition process is reduced from $n=2$ to $n=0$. At the high speed of the initial linear growth q_I along fibril axis the index n in Avrami equation goes to zero during the early stages of crystallization.

Key words and phrases: polymers; flexible-catenary polymers; melting of polymers; phase transitions; crystallization; entropy.

УДК 628.16

Технические науки

В статье дано описание процессов, реализуемых в электрогидродинамическом устройстве (ЭГДУ) при реагентной коагуляционной обработке подземной воды, содержащей трудноокисляемые органические формы железа. Приведена схема устройства, проанализированы факторы, влияющие на степень диспергирования водовоздушной смеси в корпусе ЭГДУ. Теоретически обоснованы преимущества использования ЭГДУ в технологии обезжелезивания подземных вод для технических целей, в частности, для питания промышленных котлов ТЭЦ.

Ключевые слова и фразы: подземные воды; органические формы железа; коагуляционная обработка воды; электрогидродинамическое устройство; водовоздушная смесь.

Гришин Борис Михайлович, д.т.н.

Бикунова Марина Викторовна, к.т.н.

Малютина Татьяна Викторовна, к.т.н.

Зебрев Артем Алексеевич

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

bgrishin@rambler.ru

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ ФОРМЫ ЖЕЛЕЗА[©]

В подземных водах концентрации растворенного и нерастворенного железа могут достигать высоких значений. Одной из наиболее трудных проблем при обезжелезивании воды является удаление из нее органических форм железа на механических фильтрах. Как показал опыт эксплуатации, предварительная обработка такой воды алюмосодержащими коагулянтами незначительно улучшает эффект задержания железоорганических комплексов в толще фильтрующей загрузки.

Однако до настоящего времени вопросам глубокого удаления железоорганических комплексов в процессах подготовки подземных вод, используемых для технических целей и, в частности, для питания промышленных котлов теплоэлектроцентрали (ТЭЦ), уделялось недостаточное внимание, что диктует необходимость применения новых технологических и конструкторских решений в этой области.

Одним из таких решений является использование технологии, где в качестве аппарата для смешения и активации действия минеральных коагулянтов при обезжелезивании воды используется электрогидродинамическое устройство (ЭГДУ), обеспечивающее более высокую эффективность процесса фильтрации и последующей подготовки воды для технических нужд ТЭЦ.

В электрогидродинамическом устройстве (ЭГДУ), предлагаемом в настоящей работе, реализуются следующие процессы:

- насыщение подземной воды кислородом воздуха;
- введение раствора алюмосодержащего коагулянта и осуществление начальной стадии процесса хлопьеобразования;
- обработка водовоздушной смеси постоянным электрическим током;