

Гаспарян Роланд Абрамович, Гаспарян Оксана Роландовна, Машков Юрий Александрович,  
Беляев Валентин Михайлович

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЛИНЕЙНЫХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ОДНООСНОЙ  
ОРИЕНТАЦИОННОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

Для линейных гибкоцепных полимеров высокой молекулярной массы предложена усовершенствованная модель ориентационной кристаллизации. При этом в расплаве, находящемся в условиях одноосной ориентации, должна произойти структурная перестройка, приводящая к выпрямлению трубок, в которых заключены макромолекулы, и установлению их вдоль оси ориентации. Получены аналитические соотношения, описывающие конечное микрофибрилярное двухфазное кристаллическое состояние сильно ориентированного расплава линейного гибкоцепного полимера.

Адрес статьи: [www.gramota.net/materials/1/2014/1/6.html](http://www.gramota.net/materials/1/2014/1/6.html)

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

Источник

**Альманах современной науки и образования**

Тамбов: Грамота, 2014. № 1 (80). С. 30-32. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: [www.gramota.net/editions/1.html](http://www.gramota.net/editions/1.html)

Содержание данного номера журнала: [www.gramota.net/materials/1/2014/1/](http://www.gramota.net/materials/1/2014/1/)

**© Издательство "Грамота"**

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: [www.gramota.net](http://www.gramota.net)

Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: [almanac@gramota.net](mailto:almanac@gramota.net)

Отношение Амброза Бирса к смерти трансформировалось от мистического ужаса перед неведомой силой до философского восприятия смерти как конца Всего, неизбежного Фатума и, таким образом, повторило путь, который проходило это явление в сознании человечества. Проекция архетипа смерти в новеллистике Амброза Бирса представлены как дар милосердия, инициация, в свете дихотомии смерть/возрождение и смерть как уход в небытие.

#### Список литературы

1. Демидов А. Б. Феномены человеческого бытия. Минск: Издательский центр «Экономпресс», 1999. 180 с.
2. Еліаде М. Священне і мирське; Міфи, сновидіння і містерії; Мефістофель і андроген; Окультизм, ворожбитство та культурні уподобання / пер. з нем., фр., англ. Г. Кьоран, В. Сахно. К.: Основи, 2001. 592 с.
3. Камю А. Бунтующий человек. Философия. Политика. Искусство / пер. с фр. М.: Политиздат, 1990. 415 с.
4. Моуди Р. Жизнь после смерти // Жизнь земная и последующая / сост. П. С. Гуревич, С. Я. Левит. М.: Политиздат, 1991. 415 с.
5. Пригодій С. М. Критична бірсіана США // Полікритика американського неоромантизму (шляхетність, химерність, утопія). К.: КНУ ім. Т. Шевченка; ПП Сердюк В. Л., 2012. С. 115-195.
6. Ткач М. М. Володимиріві боги: міфологічний зміст та систематизація головних персонажів язичницького культу. К.: Український Центр духовної культури, 2002. 191 с.
7. Bierce A. One Officer, One Man // The Complete Short Stories of Ambrose Bierce. Lincoln: University of Nebraska Press; Bison Books, 1984. P. 324-329.
8. Bierce A. Parker Adderson, Philosopher // The Complete Short Stories of Ambrose Bierce. Lincoln: University of Nebraska Press; Bison Books, 1984. P. 335-339.
9. Bierce A. The Coup de Grace // The Complete Short Stories of Ambrose Bierce. Lincoln: University of Nebraska Press; Bison Books, 1984. P. 319-323.

#### MULTIPLICITY OF DEATH ARCHETYPE EXPRESSIONS IN AMBROSE BIERCE'S "WAR NOVELLAS"

Gazieva Niyara Linurovna

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine

gazieva\_niyara@mail.ru

The projections of Death archetype in Ambrose Bierce's "War Novellas" are analyzed in the article. The mythological, Christian and philosophical codes of Death archetype implications in the writer's short stories collection are highlighted. In the author's understanding Death has a wide scale of manifestations remaining in the archetype framework.

*Key words and phrases:* archetype; projection; death; initiation; short stories collection.

УДК 541.64:536.7

#### Физико-математические науки

*Для линейных гибкоцепных полимеров высокой молекулярной массы предложена усовершенствованная модель ориентационной кристаллизации. При этом в расплаве, находящемся в условиях одноосной ориентации, должна произойти структурная перестройка, приводящая к выпрямлению трубок, в которых заключены макромолекулы, и установлению их вдоль оси ориентации. Получены аналитические соотношения, описывающие конечное микрофибрилярное двухфазное кристаллическое состояние сильно ориентированного расплава линейного гибкоцепного полимера.*

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

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

Гаспарян Оксана Роландовна

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

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

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

roland.gasparyan@yandex.ru; oxana-gasparyan@yandex.ru; yurymash@yandex.ru; valbelyaev@yandex.ru

#### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЛИНЕЙНЫХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ОДНООСНОЙ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ДЕФОРМАЦИИ<sup>©</sup>

Предлагаемая нами в этой статье усовершенствованная модель ориентационной кристаллизации отличается от соответствующей модели, описанной в работе [1, с. 14]. В указанной работе модель одномакромолекулярного приближения и процесс ориентации расплава сводятся к растяжению макромолекулы за ее концы,

т.е. не учитывается наличие в расплаве зацеплений макромолекул (квазисшивков). В связи с этим предложенная в работе [Там же] модель ориентационной кристаллизации применима к растворам или, в крайнем случае, к расплавам с не очень высокой молекулярной массой (ММ).

В данной работе предполагается не выпрямление макромолекул вследствие их растяжения за концы, а структурная перестройка всего расплава в ориентирующем механическом поле.

Согласно модели рептации [2] каждая из цепей полимерного расплава находится в своей трубке, образованной соседними цепями. При этом квазисшивки макромолекул, релаксируя и возникая в новых областях, создают пространственную топологию, позволяющую трубкам, в которых заключены макромолекулы, выпрямляясь, установиться вдоль оси ориентации.

Характерное время релаксации квазисшивков  $\tau \sim R^{6,8}$  [Там же], где  $R^2$  – среднее квадратичное расстояние между концами макромолекул в расплаве. Толщина трубки, в которой находится макромолекула, равна среднему расстоянию между ближайшими зацеплениями  $l_e \sim aN_e^{1/2}$  ( $a$  – длина сегмента макромолекулы,  $N_e$  – число сегментов между ближайшими квазисшивками). 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 квазисшивков в расчете на цепь намного больше единицы. При этом длина осевой линии трубки намного меньше контурной длины  $aN$  макромолекулы, поскольку  $N_e \gg 1$ .

В процессе ориентационной кристаллизации трубки, в которых находятся макромолекулы, выпрямляясь, будут увеличивать среднее расстояние между концами цепи в  $\lambda$  раз. При критической степени растяжения  $\lambda_{кр}$ , определяемой из условия

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

трубки окажутся полностью выпрямленными и направленными вдоль оси ориентации. В процессе кристаллизации расплава квазисшивки, препятствующие процессу кристаллизации, должны покинуть внутреннюю область трубки для реализации термодинамически выгодной формы роста кристаллита в виде микрофибриллы.

Запишем термодинамический потенциал образования микрофибриллы длиной  $l$  и площадью поперечного сечения  $S$  в виде [3]

$$\Delta g = 2\sigma_T S + c\sigma_6 \sqrt{Sl} - \Delta h(1 - T/T_m^0)Sl - T\Delta S_a, \quad (2)$$

где  $\sigma_T$ ,  $\sigma_6$  – удельные торцевая и боковая поверхностные энергии;  $\Delta h$ ,  $T_m^0$  – удельная энтальпия и температура плавления идеального макроскопического кристалла;  $c$  – константа, определяемая формой поперечного сечения микрофибриллы,  $T$  – температура кристаллизации. Квазисшивки, скапливаясь в межфибрилярных аморфных прослойках поперек оси  $c$  кристаллита, приведут, вследствие их валентной связанности с прилегающими кристаллитами, к изменению конформационной энтропии  $\Delta S_a$ .

Вводя обозначения для площади поперечного сечения  $b$  и длины  $a$  сегмента макромолекулы, определим число валентных контактов микрофибриллы с прилегающей к ней аморфной прослойкой поперек оси цепи  $(\varepsilon c \sqrt{Sl}) / (a\sqrt{b})$ , где  $\varepsilon$  – вероятность образования валентного контакта поперек оси  $c$ . В работе [4] показано, что если  $n$  из  $N$  сегментов переходят в кристаллическое состояние, то возникающее при этом изменение  $\Delta S_a$ , в расчете на сегмент, равно  $-3kn/(N-n)$ . Полное изменение  $T\Delta S_a$  после усреднения по сегментальному аморфному слою, прилегающему к микрофибрилле, примет вид

$$T\Delta S_a = -c\sigma \frac{S^{3/2}l}{Q-S}; \quad \sigma = \frac{3k\varepsilon T}{2a\sqrt{b}}, \quad (3)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $Q$  – площадь поперечного сечения микрофибриллы и прилегающей к ней аморфной прослойки.

Предполагая термодинамическую замкнутость микрообластей, включающих в себя фибриллу и валентно связанную с ней аморфную прослойку, а также аддитивность термодинамической функции, представим выражение для удельного термодинамического микродвухфазного кристаллического состояния в одноосно деформированных линейных полимерах в следующем виде:

$$\Delta G = (1/LQ)\Delta g. \quad (4)$$

Подставляя выражение (2), с учетом соотношения (3), в условие экстремума  $(\partial \Delta g / \partial l)_{Q,S} = 0$ ;  $(\partial \Delta g / \partial S)_{Q,l} = 0$ , после несложных преобразований получим уравнение

$$2\sigma_T - \frac{cl}{2\sqrt{S}} \left[ \sigma_6 - \sigma \frac{(Q^* + S)S}{(Q^* - S)^2} \right] = 0, \quad (5)$$

описывающее линию микродвухфазного фибриллярного кристаллического перехода в плоскости  $(S, l)$ . При этом равновесное значение  $Q^*$  площади поперечного сечения микрофибриллы и валентно связанной с ней аморфной области определяется из условия минимума удельного термодинамического потенциала, т.е.  $(\partial \Delta G / \partial Q)_{l,S} = 0$ .

Подставляя формулу (4), с учетом выражений (2) и (3), в условие минимума  $\Delta G$  получим

$$c\sigma_{\sigma} + \frac{\sqrt{\sigma_k}}{l_k} \sigma_T - \Delta h \frac{\Delta T}{T_{nl}^0} \sqrt{\sigma_k} + c\sigma \frac{S_k(2Q^* - S_k)}{(Q^* - S_k)^2} = 0. \quad (6)$$

Конечные размеры микрофибриллы  $l_k$  и  $S_k$ , согласно уравнению (5), связаны соотношением

$$c \left[ \sigma_{\sigma} - \sigma \frac{(Q^* + S_k)S_k}{(Q^* - S_k)^2} \right] - \frac{4\sqrt{S_k}}{l_k} \sigma_T = 0. \quad (7)$$

Для фибриллярных кристаллитов допустимо предположение  $l_k \gg \sqrt{S_k}$ . Тогда степень кристалличности можно ввести как  $\alpha_k = S_k / Q^*$ . Уравнения (6) и (7) приводят к следующим выражениям для толщины фибриллы

$$\sqrt{S_k} = 3\sqrt{S_0^*} / (1 + \alpha_k); \quad \sqrt{S_0^*} = c\sigma_{\sigma} T_{nl}^0 / \Delta h \Delta T, \quad (8)$$

равновесного значения суммарной площади микрофибриллы и прилегающей к ней аморфной прослойки

$$Q^* = S_k / \alpha_k \quad (9)$$

и конечной степени кристалличности

$$\alpha_k = 1 / (1 + \sqrt{\sigma / 2\sigma_{\sigma}}). \quad (10)$$

Заметим, что релаксация квазисшивки возможна при диффузионном проползании всей цепи макромолекулы вдоль осевой линии трубки, и для полного обновления трубки макромолекула должна затратить на это время  $\tau^*$ . В частично-кристаллических полимерах  $\tau^* \rightarrow \infty$ , т.к. всегда можно найти участок макромолекулы, включенный в стабильную кристаллическую матрицу и, следовательно, препятствующий диффузионному проползанию всей цепи макромолекулы. Тогда квазисшивки будут вести себя в ориентирующем механическом поле подобно «долгоживущим» химическим сшивкам. Такой частично-кристаллический образец будет вести себя в ориентирующем поле так же, как и сшитый полимер со средним расстоянием между сшивками, равным  $l_e$ , и поэтому максимально возможная степень растяжения  $\lambda_{kp} = N_e^{1/2}$ . Если учесть, что для гибкоцепных полимеров  $N_e \sim 100 \dots 300$  [2, с. 49], то нетрудно понять, почему при одноактной вытяжке частично-кристаллического полимера с высокими значениями ММ ( $M \geq 10^6$ ) достигаются лишь небольшие степени растяжения  $\lambda_{kp} \sim 10 \dots 11$  [5; 6]. Таким образом, достичь микрофибрилярного кристаллического состояния в линейных гибкоцепных полимерах с высокими значениями ММ, когда в расплаве присутствуют межмакромолекулярные зацепления, можно лишь воздействием одноосно ориентирующего механического поля. При этом время воздействия ориентирующего поля должно быть больше  $\tau^*$ , для того, чтобы в расплаве успела произойти вышеописанная структурная перестройка.

#### Список литературы

1. Баранов В. Г. Ориентационная кристаллизация полимеров // Химические волокна. 1977. № 3.
2. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. Л., 1990.
3. Гаспарян Р. А., Гаспарян О. Р., Машков Ю. А. Плавление модифицированных полимеров // Альманах современной науки и образования. Тамбов: Грамота, 2011. № 4. С. 59-61.
4. Гаспарян Р. А., Мартынов М. А., Гаспарян О. Р. Структурные фазовые переходы в полимерах: учебное пособие. СПб.: Изд-во ПИМаш, 2010.
5. Гаспарян Р. А., Френкель С. Я. Термокинетика кристаллизации гибкоцепных полимеров // Высокомолекулярные соединения А. 1997. Т. 39. № 5. С. 832-841.
6. Карпов Е. А. Процессы ориентации и кристаллизации при деформировании высокопрочных систем из гибкоцепных полимеров: дисс. ... к. ф.-м. н. СПб.: ИВС РАН, 1994.

#### CRYSTALLIZATION OF LINEAR FLEXIBLE CHAIN POLYMERS UNDER UNIAXIAL ORIENTATIONAL DEFORMATION CONDITIONS

**Gasparyan Roland Abramovich**, Doctor in Physical-Mathematical Sciences, Professor

**Gasparyan Oksana Rolandovna**

**Mashkov Yurii Aleksandrovich**, Ph. D. in Physical-Mathematical Sciences, Associate Professor

**Belyaev Valentin Mikhailovich**, Ph. D. in Physical-Mathematical Sciences

*St. Petersburg State Polytechnical University*

*roland.gasparyan@yandex.ru; oxana-gasparyan@yandex.ru; yurymash@yandex.ru; valbelyaev@yandex.ru*

The upgraded model of orientational crystallization for linear flexible chain polymers with high molecular weight is offered. In melt being located under uniaxial orientation restructuring that leads to the rectification of tubes with macromolecules and their axially directed fixation should occur. The analytical relations describing the final microfibrillar two-phase crystalline state of linear flexible chain polymer strongly oriented melt are obtained.

*Key words and phrases:* polymers; flexible chain polymers; melting of polymers; phase transitions; crystallization; entropy.