

УДК 541.64:539.199

ИЗМЕНЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ  
ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ПРИ ЕЕ РАСТЯЖЕНИИ*Даринский А. А., Неклов И. М.*

На поворотно-изомерной модели цепи на тетраэдрической решетке получена зависимость концентрации свернутых ( $G$ ) и вытянутых ( $T$ ) изомеров, а также различных последовательностей  $G$ - и  $T$ -изомеров: диад и триад от степени растяжения цепи. Концентрации некоторых из этих конформеров определяют интенсивность полос поглощения ИК-спектра ПЭ. Рассмотрены цепи с различной термодинамической жесткостью. На начальных стадиях растяжения  $G$ -изомеры более равномерно распределяются по цепи без существенного изменения их полного числа. Наиболее устойчивыми оказываются триады  $TGT$  и  $GTG'$ , входящие в «кинк»  $TGTGT$ . Концентрация этих конформеров начинает убывать при более чем 90%-ном растяжении цепи. Высказаны предположения о механизме деформации проходных цепей в аморфных прослойках ориентированного аморфно-кристаллического ПЭ.

Деформация спицых каучукоподобных или аморфно-кристаллических полимеров может сопровождаться значительным растяжением полимерных цепей. В первом случае это цепи между узлами сетки, во втором — проходные цепи в аморфных прослойках. При растяжении цепей происходит изменение их конформационной структуры. Впервые изменение поворотно-изомерного состава цепей при растяжении полимера было обнаружено в работах [4—3] методами ИК-спектроскопии. В последнее время для ряда ориентированных аморфно-кристаллических полимеров [4—6] удалось установить не только факт изменения конформации цепи, но и количественные соотношения между макродеформацией полимерного образца и содержанием в нем различных наборов поворотных изомеров (конформеров). Однако эти данные характеризуют конформационную структуру полимерного образца в целом. В образце содержатся цепи различной длины, растянутые в разной степени. Поэтому необходимым шагом в интерпретации этих данных является конформационный анализ растяжения отдельной цепи. Зная зависимость конформационной микроструктуры отдельной цепи от растяжения, можно было бы по наблюдаемому изменению конформационных характеристик полимера при деформации судить о механизме деформации, распределении деформируемых цепей по длинам, степени растяжения цепей. Конформационный аспект деформации важен не только для понимания механического поведения полимера. Конформационные изменения в деформированном полимере влияют на устойчивость полимера к термоокислительной деструкции [7] и проявляются в релаксационном поведении полимера [8—10].

Простейшей характеристикой конформации полимерной цепи является число свернутых ( $G$ ) и вытянутых ( $T$ ) поворотных изомеров в ней. Впервые поворотно-изомерная теория растяжения полимерной цепи была предложена в работах Болькенштейна и Птицына [11, 12]. На простых моделях было показано, что на первых стадиях растяжения происходит перераспределение свернутых и вытянутых изомеров вдоль цепи [13]. Переход  $G$ -изомеров в  $T$ -изомеры начинается на заключительных стадиях растя-

жения. Информацию о конформационном ближнем порядке в цепи дает содержание в ней различных конформеров — определенных последовательностей *G*- и *T*-изомеров: диад *TT*, *GT*, *GG*, триад *TGT*, *GGT*, *GTG*, *TTG* и т. д. Предполагается, что именно концентрации некоторых из них определяют интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах ряда полимеров [14, 15]. В частности, для полиэтилена конформеру *TGT* отвечает полоса  $1075 \text{ см}^{-1}$ , конформеру *GTG* —  $1370 \text{ см}^{-1}$ , *GG* —  $1350 \text{ см}^{-1}$  [14, 16]. Это отнесение и позволило в работах [4–6] установить связь между деформацией аморфно-кристаллического ПЭ и его конформационным составом. Целью настоящей работы является теоретическое исследование зависимости содержания различных конформеров в полимерной цепи от степени ее растяжения.

В свободной цепи вероятность той или иной последовательности поворотных изомеров определяется внутримолекулярной энергией взаимодействия элементов цепи. В растянутой цепи эта вероятность определяется также средней ориентацией участка полимерной цепи в данной конформации относительно направления растяжения, т. е. зависит от геометрии цепи. Поэтому необходимо рассматривать модель цепи, по своей геометрической структуре близкую к реальным цепям. В то же время эта модель должна быть достаточно простой, чтобы быть доступной теоретическому анализу. Таким требованиям удовлетворяет модель полимерной цепи на тетраэдрической решетке, широко используемая для изучения конформационных характеристик простых линейных полимеров. В этой модели возможны три поворотных изомера: вытянутый *T*, отвечающий углу внутреннего вращения  $0^\circ$ , и два свернутых — левый *G* и правый *G\**, отвечающие углам  $120^\circ$  и  $-120^\circ$  соответственно. Мы рассмотрим случай, когда внутримолекулярная энергия свободной цепи *E* представляется в виде

$$E(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N) = \sum_{i=1}^N E(\varphi_i), \quad (1)$$

т. е. вращение вокруг соседних звеньев происходит независимо ( $\varphi_i$  — угол внутреннего вращения вокруг *i*-ой связи, *N* — число звеньев цепи). Взаимодействием удаленных по цепи звеньев пренебрегаем. В такой цепи в отсутствие растягивающих сил вероятность определенной последовательности поворотных изомеров  $P(\varphi_1, \dots, \varphi_{k+p})$  равна произведению вероятностей для отдельных изомеров  $P(\varphi_i)$  (унарных функций)

$$P(\varphi_k, \dots, \varphi_{k+p}) = \prod_{i=k}^{k+p} P(\varphi_i) \quad (2)$$

В растянутой цепи условие (2), строго говоря, не выполняется.

**Схема расчета.** Для расчета конформационных характеристик растянутой цепи используем метод, сходный с предложенным в работах [11, 12]. Будем рассматривать достаточно длинные цепи, когда концевыми эффектами можно пренебречь. Приложим к концам цепи противоположно направленные силы *f*. При этом каждое звено приобретает дополнительную энергию  $\Delta E$ , пропорциональную его проекции на направление растягивающих сил [12]

$$\Delta E = fl \cos(\mathbf{l}\mathbf{f}), \quad (3)$$

где *l* — длина звена. Равновесные конформационные свойства такой цепи определяются матрицей статистических весов для всех ориентаций звеньев в поле сил *f*. На тетраэдрической решетке каждое звено может принимать 8 различных ориентаций. Внутримолекулярная энергия каждого звена зависит от ориентаций двух предыдущих звеньев. (Угол внутреннего вра-

щения  $i$ -го звена  $\phi$ ; отсчитывается от плоскости, образованной  $i-1$  и  $i-2$ -звеньями.) Поэтому такой системе отвечает матрица статистических весов 64-го порядка. Чтобы уменьшить ранг матрицы, будем рассматривать в качестве элемента не одно звено, а пару звеньев. Ее «состояние» задается ориентацией вектора  $a$ , соединяющего концы пары (рис. 1). Теперь внутримолекулярная энергия каждого элемента зависит только от ориентации соседнего элемента. Всего возможно 12 различных ориентаций вектора  $a^{(m)}$ . Таким образом, приходим к матрице статистических весов 12-го порядка [17]

$$g_{m,n} = \exp[-E(m,n)/kT], \quad (4)$$

где  $m, n=1, 2, \dots, 12$  и полной энергии пары в состояниях  $m, n$

$$E(m,n) = E_0(m,n) + \frac{1}{2}fb[\cos(fa^{(m)}) + \cos(f, a^{(n)})], \quad (5)$$

где  $E_0$  — энергия пары в отсутствие растягивающих сил,  $\cos(f, a^{(m)})$  — косинус угла между направлением действия сил и вектором  $a^{(m)}$ ,  $b=2l/\sqrt{3}$  — длина вектора. Каждому состоянию пары  $(a^{(m)}, a^{(n)})$  отвечает конформация участка цепи из четырех звеньев, характеризуемая двумя углами внутреннего вращения  $\phi^{(1)}, \phi^{(2)}$ . Для рассматриваемой модели с независимыми вращениями  $E_0(m,n)=0$ , если состоянию пары  $m, n$  отвечают углы  $\phi^{(1)}=\phi^{(2)}=0^\circ$ ,  $E_0(m,n)=E_g$ , если один из углов равен  $\pm 120^\circ$ , а другой равен  $0^\circ$  и  $E_0(m,n)=2E_g$ , если оба угла равны  $\pm 120^\circ$ . Мы рассмотрим случай, реализующийся в полимерах с симметричными боковыми группами, когда энергии правого и левого свернутых изомеров одинаковы, хотя используемый метод может быть применен и для случая разных энергий для этих изомеров. Как правило, в реальных цепях последовательность двух свернутых изомеров разного знака энергетически невыгодна («пентановый эффект»). В данной модели этот эффект не учитывается.

Для длинных цепей вероятность состояния пары  $W(m,n)$  (бинарная функция) определяется выражением [17]

$$W(m,n) = u_{m1}v_{1n}/\lambda, \quad (6)$$

где  $u_{m1}$  и  $v_{1n}$  — компоненты левого и правого собственных векторов матрицы статистических весов  $g$  (4), отвечающих максимальному собственному значению  $\lambda$  этой матрицы. Вероятность определенной ориентации одного элемента  $W(n)$  определяется из условия нормировки

$$W(n) = \sum_{m=1}^{12} W(m,n) \quad (7)$$

(Для длинных цепей  $W(n)$  и  $W(m,n)$  не зависят от номеров элементов.) С помощью унарных функций  $W(n)$  может быть вычислена средняя проекция вектора, соединяющего концы цепи  $h$  на направление растягивающих сил

$$h_f = N/2b \sum_{n=1}^{12} W(n) \cos(a^{(n)}, f) \quad (8)$$

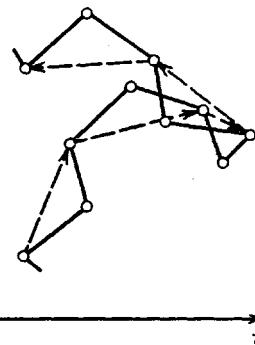


Рис. 1. Цепь на тетраэдрической решетке. Пунктиром указано направление вектора  $a$ , соединяющего концы пары звеньев, стрелкой — направление растягивающих сил

Вероятности состояний  $W(m, n, p)$  трех последовательных элементов  $m, n, p$  определяются через унарные  $W(n)$  и бинарные функции  $W(m, n)$  с помощью суперпозиционного соотношения [17]

$$W(m, n, p) = W(m, n) W(n, p) / W(n) \quad (9)$$

Тройке элементов  $m, n, p$  отвечает конформация участка цепи из шести звеньев, характеризующаяся четырьмя углами внутреннего вращения. Суммируя вероятности для всех троек  $m, n, p$ , отвечающих определенной последовательности  $(\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)}, \varphi^{(3)}, \varphi^{(4)})$ , получим среднюю концентрацию конформеров  $(\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)}, \varphi^{(3)}, \varphi^{(4)})$  в цепи, растягиваемой силами  $f$

**Значения степени растяжения цепи  $\alpha$ , при котором концентрация  $G$ -изомеров и диад, содержащих  $G$ -изомеры, уменьшается в два раза по сравнению с нерастянутой цепью ( $\alpha=0$ )**

$\times$	$\alpha$			
	$TG$	$GG$	$GG^*$	$G$
0	0,94	0,68	0,58	0,80
1	0,90	0,70	0,60	0,81
2	0,86	0,72	0,62	0,82

$$P_4(\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)}, \varphi^{(3)}, \varphi^{(4)}) = \sum_{m,n,p} W(m, n, p) \quad (10)$$

Из условий нормировки с помощью (10) можно вычислить концентрации конформеров, характеризующихся тремя углами  $(\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)}, \varphi^{(3)})$

$$P_3(\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)}, \varphi^{(3)}) = \sum_{\varphi^{(4)}} P_4(\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)}, \varphi^{(3)}, \varphi^{(4)}), \quad (11)$$

двумя углами  $P_4(\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)})$ , и концентрации свернутых и вытянутых изомеров  $P_1(\varphi^{(1)})$  для каждого значения силы  $f$ . Имея зависимость концентраций различных наборов  $P_k(\varphi^{(1)}, \dots, \varphi^{(k)})$  от  $f$ , а также зависимость среднего растяжения цепи

$$\alpha = \langle h_f \rangle / (Nb/2)$$

от  $f$ , можно получить зависимости  $P_k$  от  $\alpha$ .

**Обсуждение результатов.** Термодинамическая жесткость свободной цепи определяется отношением  $\kappa = E_g/kT$ , где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура. Расчеты по описанной выше схеме проводили на ЭВМ Мир-2 для цепей различной жесткости ( $\kappa=0, 1, 2$ ). На рис. 2—4 представлены полученные зависимости концентраций различных конформеров  $P_1, P_2, P_3$  от среднего растяжения цепи  $\alpha$ . За направление растягивающих сил выбиралась одна из ориентаций вектора  $a$ . Как и для более простых моделей [12], доля свернутых изомеров  $P_1(G)$  начинает заметно уменьшаться лишь при достаточно больших  $\alpha$  (рис. 2). При этом для более жестких цепей скорость убыли  $P_1(G)$  падает. На начальной стадии растяжения цепь растягивается в основном за счет переориентации элементов цепи. В жесткой цепи каждый переход свернутого изомера в вытянутый приводит к большему растяжению цепи, поскольку при этом переориентируется более длинный участок.

Изменение концентраций диад  $GG, GG^*$  и  $TG$ , содержащих свернутые изомеры, происходит несинхронно. В первую очередь начинают исчезать диады  $GG^*$ , затем  $GG$  и лишь на последних стадиях растяжения  $TG$ . Более того, в гибких цепях число диад  $TG$  сначала несколько увеличивается по сравнению с нерастянутой цепью. В таблице приведены значения  $\alpha$ , при которых содержание различных диад падает в два раза по сравнению с нерастянутой цепью. Из таблицы видно, что убыль числа диад  $GG^*$  и  $GG$  происходит быстрее, чем убыль полного числа  $G$ -изомеров. Таким образом, при растяжении свернутые изомеры более равномерно распределяются вдоль цепи, предпочитая в качестве соседей  $T$ -изомеры. (Заметим, что для модели цепи на квадратной решетке [10] свернутые изомеры при растяжении предпочитают группироваться вместе.) Этот вывод подтверждается сравнением изменений с растяжением концентраций

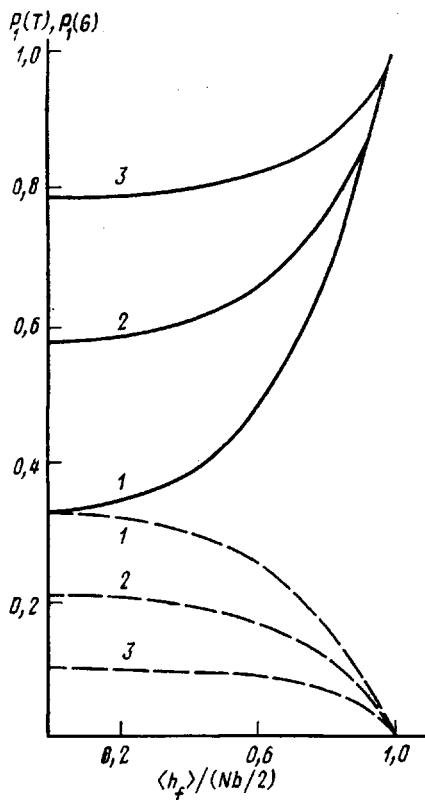


Рис. 2. Зависимости концентрации вытянутых  $P_1(T)$  (сплошные линии) и свернутых  $P_1(G)$  изомеров (штриховые линии) от степени растяжения цепи  $\langle h_f \rangle / (Nb/2)$ . Здесь и на рис. 3–5  $\kappa=0$  (1), 1 (2) и 2 (3)

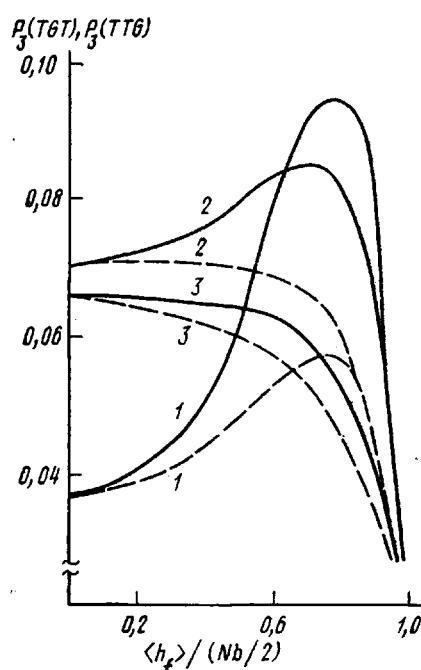


Рис. 4. Зависимости концентраций триад  $P_3(TGT)$  (сплошные линии) и  $P_3(TTG)$  (штриховые линии) от степени растяжения цепи

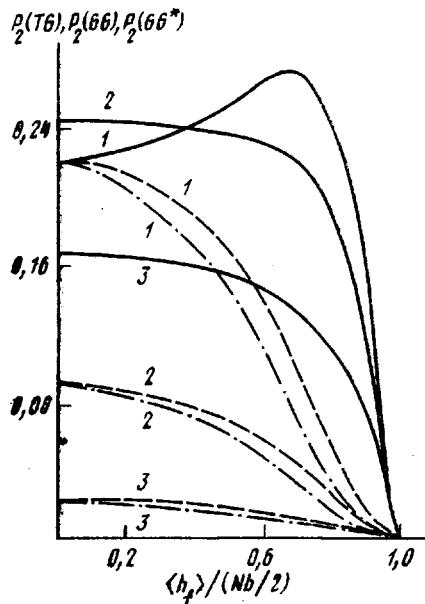


Рис. 3. Зависимости концентраций диад  $P_2(TG)$  (сплошные линии),  $P_2(GG)$  (штриховые линии) и  $P_2(GG^*)$  (штрихпунктирные линии) от степени растяжения цепи  $\langle h_f \rangle / (Nb/2)$

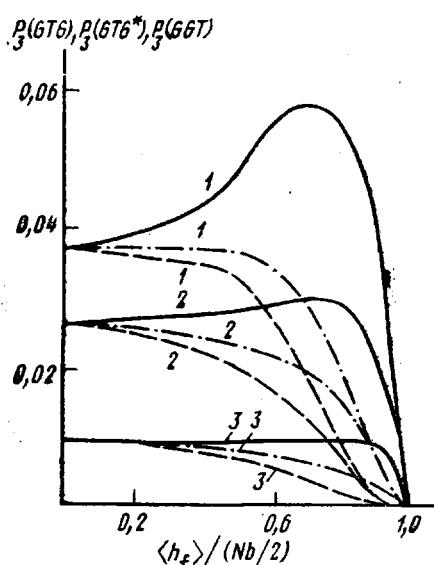


Рис. 5. Зависимости концентраций триад  $P_3(GTG)$  (сплошные линии),  $P_3(GGT)$  (штриховые линии) и  $P_3(GTG^*)$  (штрихпунктирные линии) от степени растяжения цепи

триад, содержащих один свернутый и два вытянутых изомера  $TGT$  и  $GTT$  (рис. 4). В нерастянутой цепи количество этих триад одинаково. При растяжении доля триад  $TGT$  начинает превалировать над долей  $GTT$ . При  $\alpha=0,8$ ,  $P_3(TGT)$  почти в два раза превышает  $P_3(GTT)$  (при  $\kappa=0$ ).

Относительное расположение свернутых изомеров характеризуется концентрациями триад, содержащих один транс- и два свернутых изомера (рис. 5). Наиболее долгоживущими оказываются триады  $GTG^*$ . Для всех рассмотренных случаев  $P_3(GTG^*)$  при растяжении сначала даже несколько возрастает и лишь при достаточно больших  $\alpha$  начинает убывать. При этом начало спада сдвигается в сторону больших  $\alpha$  с ростом жесткости цепи. При больших  $\alpha$   $P_3(GTG^*)$  на порядок превышает  $P_3(GTG)$  и  $P_3(GGT)$ .

Таким образом, наиболее «устойчивыми» триадами, содержащими  $G$ -изомеры в растянутой цепи, оказываются  $TGT$  и  $GTG^*$ . Число этих триад не уменьшается вплоть до растяжений  $\alpha \sim 0,9$ , а в гибких цепях вначале даже возрастает (рис. 4, 5). Исчезновение этих конформеров происходит почти синхронно в узком интервале растяжений. Эту устойчивость и синхронность убыли можно объяснить геометрическими причинами. Дольше всего в цепи сохраняются конформеры, которые при данном числе  $G$ -изомеров меньше «укорачивают» цепь. Легко видеть, что таким свойством обладает «сгиб» трансцепи (рис. 6), конформация которого  $TGTG^*T$ . В этот сгиб как раз входят наиболее устойчивые триады  $TGT$  и  $GTG^*$ , причем на каждую триаду  $GTG^*$  приходится две  $TGT$ ; поскольку ту же вероятность имеет конформер  $G^*TG$ , число  $TGT$  в два раза



Рис. 6. Конформация «кинка»  $TGTG^*T$  в цепи ПЭ

больше. Действительно, как показывает расчет, для гибких цепей ( $\kappa=0; 1$ ) при больших растяжениях  $P_3(GTG^*) \sim P_3(TGT)/2$ . Заметим, что именно такие «гибы» представляют собой дефекты («кинки») в кристаллах ПЭ [18] и, как предполагают Пеххольд и др. [19], ответственны за высокочастотную механическую и диэлектрическую релаксацию в этом полимере.

Из изложенного выше вытекает следующая картина деформации полимерной цепи. В первую очередь при растяжении уменьшается число диад и триад, в которых свернутые изомеры находятся рядом. Затем наступает очередь триад, в которых  $G$ -изомеры одного знака разделены  $T$ -изомером. Последними «вымирают» триады  $GTT$ ,  $TGT$  и  $GTG^*$ , входящие в «кинк». Такая последовательность определяется в первую очередь геометрическим фактором и сохраняется при вариации жесткости цепи. Поэтому можно полагать, что в реальных цепях достаточно простого строения, в особенности ПЭ, последовательность убыли различных конформеров будет той же, хотя возможны некоторые количественные различия.

В работах [5, 6] методом ИК-спектроскопии была установлена линейная связь между деформацией аморфных прослоек в ориентированном ПЭ и концентрацией различных конформеров в этих прослойках. В частности, было показано, что в области упругой деформации растяжение аморфных прослоек от 40 до 60 Å приводит к более чем 30%-ной убыли числа триад  $TGT$  и  $GTG^*$ . При дальнейшем растяжении происходил разрыв образца. Детальный количественный анализ этих результатов требует рассмотрения более корректной модели цепи ПЭ. Однако уже на данном этапе

можно высказать некоторые соображения о механизме предразрывной деформации в этом полимере. Синхронная убыль  $TGT$  и  $GTG^*$  конформеров позволяет предположить, что за их исчезновение ответственно распрямление «кинка», т. е. одновременный переход двух  $G$ -изомеров в  $T$ -изомеры. В пользу этого предположения говорят и значения энергии активации деформации ( $\sim 8$  ккал/моль) [6], более чем в два раза превышающие высоту барьера внутреннего вращения в цепи ПЭ [12]. Как было показано, уменьшение числа триад  $GTG^*$  и  $TGT$  начинается при достаточно больших растяжениях ( $\sim 0,9$ ). Убыль этих конформеров более чем на треть указывает на то, что число цепей, растянутых до такой степени, может составлять более одной трети полного числа проходных цепей. Более того, значительный интервал деформации ( $\sim 50\%$ ), в котором наблюдается уменьшение концентрации этих триад, позволяет предположить, что в части цепей происходит дополнительное растяжение полностью вытянутых транс-цепей за счет деформации валентных углов.

В заключение авторы выражают благодарность Ю. Я. Готлибу и А. М. Ельяшевичу за интерес к работе и ценные замечания.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
9 I 1978

#### Литература

1. В. Н. Никитин, М. В. Волькенштейн, Б. З. Волчек, Ж. техн. физики, 25, 2486, 1955.
2. В. Н. Никитин, Б. З. Волчек, М. В. Волькенштейн, Тр. Х совещания по спектроскопии, изд-во Львовского ун-та, 1, 411, 1957.
3. Б. З. Волчек, В. Н. Никитин, Ж. техн. физики, 28, 1753, 1958.
4. И. И. Новак, М. В. Шаблыгин, П. М. Пахомов, В. Е. Корсуков, Механика полимеров, 1975, 1077.
5. П. М. Пахомов, М. Л. Шерматов, В. Е. Корсуков, В. С. Куксенко, Высокомолек. соед., A18, 132, 1976.
6. П. М. Пахомов, Кандидатская диссертация, Ленинград, Физико-технический ин-т им. А. Ф. Иоффе, 1977.
7. Н. Я. Рапопорт, Н. М. Ливанова, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A18, 2045, 1976.
8. Е. А. Егоров, В. В. Жиженков, Высокомолек. соед., A10, 451, 1968.
9. Е. А. Егоров, В. В. Жиженков, Физика твердого тела, 86, 3583, 1966.
10. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., A18, 77, 1976.
11. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 25, 649, 1955.
12. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
13. Т. М. Бирштейн, Ж. техн. физики, 28, 2493, 1958.
14. R. G. Snyder, J. Chem. Phys., 47, 1316, 1967.
15. Р. Збинден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966.
16. П. М. Пахомов, Высокомолек. соед., A17, 2608, 1975.
17. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
18. R. H. Boyd, Polymer Engng. Sci., 16, 365, 1976.
19. W. Pechhold, S. Blasenbrey, S. Woerner, Kolloid-Z., 189, 14, 1963.

#### VARIATION IN CONFORMATIONAL MICROSTRUCTURE OF A POLYMERIC CHAIN SUBJECTED TO ELONGATION

Darinsky A. A., Nejelov I. M.

##### Summary

The relationship between the concentrations of coiled ( $G$ ) and elongated ( $T$ ) isomers as well as different sequences of  $G$  and  $T$ -isomers: diads and triads and the degree of chain elongation has been obtained using the rotary isomeric chain model on a tetrahedral lattice. The concentrations of some of these conformers define the intensity of the absorption stripes of the PE IR spectrum. The chains of different thermodynamical rigidity are considered. At the initial stages of elongation the  $G$ -isomers are distributed more uniformly over the chain without a significant variation in their total number. The most stable are the triads: ( $TGT$ ) and ( $GTG^*$ ) included into the «kink» ( $TGTG^*T$ ). Concentration of these conformers begins to decrease under more than in 90% elongation of the chain. Some assumptions are made concerning the deformation mechanism of the through-passing chains in amorphous sublayers of the oriented amorphous crystalline PE.