

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXI

1979

№ 1

УДК 541.64:539(199+2)

К ТЕОРИИ АКТИВАЦИОННОГО ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ СКВОЗЬ КРИСТАЛЛИТ СО СТОПОРАМИ

Кособукин В. А.

Ранее была рассмотрена задача о статическом деформировании проходной полимерной цепи внешней силой в двух предельных случаях: 1) концы цепей жестко закреплены в кристаллитах [1], 2) концы свободны [2]. Эти случаи, однако, не охватывают всех экспериментальных возможностей. Известно [3], что реальные полимерные кристаллы (кристаллиты) содержат большое количество дефектов, каковыми являются, например, складки цепей на границах кристаллитов, нестереохимический состав, разветвления цепей и т. д. Все эти нерегулярности строения и упаковки цепей могут служить стопорами для проскальзывания цепей сквозь кристаллит (см. также обсуждение в работе [1]). Физически стопоры проявляются в том, что создают дополнительный потенциальный рельеф для проскальзывания цепи по сравнению с периодическим рельефом в идеальном кристаллите из-за межмолекулярных взаимодействий.

В связи с этим интересно рассмотреть влияние системы стопоров на продергивание цепи, а также роль отдельного стопора, расположенного в конце цепи, в промежуточной (относительно указанных выше случаев 1 и 2) ситуации. Такая задача поставлена в данном сообщении как обобщение модели аморфно-кристаллической структуры, исследованной в работах [1, 2, 4]; рассматривается также случай, когда цепь состоит из участков различной жесткости. Получены уравнения, необходимые для численного анализа энергетики проскальзывания цепи; показано, как из них в частных случаях следуют результаты работ [1, 2].

Обобщим модель аморфно-кристаллической структуры, подробно описанную в работах [1, 2, 4], на случай системы стопоров, распределенных на длине r цепи внутри кристаллита, причем r может быть меньше или равна длине кристаллита. Как в работах [1, 2], все длины считаются безразмерными, выраженным в длинах периода идентичности цепи. Кроме того, считаем, что цепь длины r разбивается на n участков (n невелико) точками r_0, r_1, \dots, r_n , где $r_0=0$ (см. ниже), $r_n=r$; при этом i -ый участок (r_{i-1}, r_i) характеризуется следующими параметрами: модулем $\kappa_i = \kappa \gamma_i$, периодом (безразмерным) β_i и высотой $v_{0i} = v_0 \alpha_i^2$ потенциального рельефа (1). Размерные значения параметров для идеального бесконечного кристаллита есть κ, c, v_0 , c — период идентичности цепи. Таким образом, данная модель позволяет не только учитывать стопоры, но и изучать цепи, состоящие из участков различной жесткости. Считаем далее, что цепь смещается квазистатически в потенциальном поле недеформируемого кристаллита, при этом плотность потенциальной энергии для смещения точек i -го участка аппроксимируется функцией [1, 2]

$$v[u_i(y)] = v_0 \alpha_i^2 \sin^2 \frac{\pi u_i(y)}{\beta_i}; \quad r_{i-1} < y \leq r_i \quad (1)$$

Здесь $u(y)$ — величина смещения точки цепи с лагранжевой координатой y относительно положения в недеформированной конфигурации, y отсчитывается во внутрь кристаллита от его границы с аморфной областью, $i=1, 2, \dots, n$. Варьируя, как в работе [1], энергию цепи по $u(y)$ с учетом формулы (1), получаем уравнение равновесия цепи на i -ом участке

$$\frac{d^2u_i}{dy^2} = \pi \frac{v_0}{\kappa c} \frac{\alpha_i^2}{\beta_i \gamma_i} \sin \frac{2\pi u_i(y)}{\beta_i} \quad (2)$$

Это дифференциальное уравнение легко приводится к уравнению для эллиптических функций Якоби, решение которого получаем в виде

$$u_i(y) = -\frac{\beta_i}{\pi} \arcsin dn \left[\pi \xi \frac{\alpha_i}{\beta_i \gamma_i^{1/2}} (y - y_i) - B_i | m_i \right], \quad (3)$$

где $\xi = (2v_0/\kappa c)^{1/2}$, B_i , m_i — постоянные интегрирования, y_i — заданная постоянная, выбираемая из соображений удобства при постановке граничных условий, $dn(z|m)$ (а также $sn(z|m)$ и $cn(z|m)$ ниже в тексте) — обозначение эллиптических функций Якоби [5] с параметром m (или модулем $m^{1/2}$). Используя формулу (3), для силы натяжения цепи на i -ом участке получаем

$$f_i(y) = \kappa_i \frac{du_i}{dy} = f_0 \alpha_i \gamma_i^{1/2} m_i^{1/2} cn \left[\pi \xi \frac{\alpha_i}{\beta_i \gamma_i^{1/2}} (y - y_i) - B_i | m_i \right], \quad (4)$$

где $f_0 = \kappa \xi = (2v_0 \kappa / c)^{1/2}$. B_i и m_i определяем из граничных условий ($j=1, \dots, n-1$)

$$\text{а) } u_1(\rho) = -\rho; \text{ б) } f_n(r) = 0; \text{ в) } u_{j+1}(r_j) = u_j(r_j); \text{ г) } f_{j+1}(r_j) = f_j(r_j). \quad (5)$$

Эти условия выражают следующее: а) смещение точки с координатой ρ равно по определению $-\rho$, далее длину вытянутого из кристаллита участка ρ считаем параметром задачи; б) конец цепи свободен; в, г) соответственно сила и натяжение цепи непрерывны на границе $(j+1)$ -ой и j -ой областей.

Запишем также полную энергию системы, зеркально симметричной относительно середины аморфной области (обобщение на несимметричный случай тривиально)

$$W = W_a + 2 \sum_{i=1}^n W_i, \quad (6)$$

где

$$W_a = v_0 \alpha_i^2 \gamma_i \sqrt{m_i - \cos^2 \pi \rho} (l + 2\rho), \quad (6a)$$

l — длина недеформированной цепи в аморфной области. При выводе уравнения (6a) использованы условия отсутствия потенциального рельефа в аморфной области [1, 2] и непрерывности силы на границе аморфной области и кристаллита [2].

$$W_i = \frac{2v_0}{\pi \xi} \alpha_i \beta_i \gamma_i^{1/2} [E(z_i' | m_i) - E(z_i'' | m_i)] - v_0 \alpha_i^2 \beta_i (1 - m_i) (r_i - r_{i-1}), \quad (6b)$$

где $E(z|m)$ — неполный эллиптический интеграл второго рода,

$$z_i' = \arcsin sn \left[\pi \xi \frac{\alpha_i}{\beta_i \gamma_i^{1/2}} (r_i - y_i) - B_i | m_i \right];$$

$$z_i'' = \arcsin sn \left[\pi \xi \frac{\alpha_i}{\beta_i \gamma_i^{1/2}} (r_{i-1} - y_i) - B_i | m_i \right]$$

При выводе формулы (6б) использованы выражения (8) и (9) из работы [2], а также равенство $\int_0^u dn^2(x|m) dx = E(z|m)$, где $z = \operatorname{arc} \sin sn(u|m)$ [5].

Покажем конкретный вид формул (5) для центрально-симметричной модели в случае, когда единственный стопор ($n=2$) расположен на конце цепи в области $r-\beta < y \leq r$ (этот случай может моделировать, например, концевую группу атомов, разветвление цепи и т. д.). Удобно принять в формулах (3) и (4) $y_1=\rho$, $\alpha_1=\beta_1=\gamma_1=1$, $y_2=r$, $\alpha_2=\alpha$, $\beta_2=\beta$, $\gamma_2=\gamma$. Тогда из граничных условий (5а) и (5б) при учете функциональных соотношений для функций Якоби получаем соответственно

$$dn(B_1|m_1) = \sin \pi \rho; \quad sn(B_1|m_1) = -\frac{\cos \pi \rho}{\sqrt{m_1}}; \quad cn(B_1|m_1) = \sqrt{1 - \frac{\cos^2 \pi \rho}{m_1}} \quad (7a)$$

$$cn(B_2|m_2) = 0; \quad sn(B_2|m_2) = -1; \quad dn(B_2|m_2) = \sqrt{1-m_2}, \quad (7b)$$

где знаки выбраны так, чтобы при $\alpha=\beta=\gamma=1$ (7а) и (7б) переходили в соответствующие выражения работы [2]. Из условий (5в) и (5г) имеем

$$\begin{aligned} m_2 = \cos^2 \left\{ \frac{1}{\beta} \operatorname{arc} \sin dn[\pi \xi(r-\beta-\rho)-B_1|m_1] \right\} + \\ + \frac{1}{\alpha^2 \gamma} cn^2[\pi \xi(r-\beta-\rho)-B_1|m_1] \end{aligned} \quad (7v)$$

$$\operatorname{arc} \sin dn[\pi \xi(r-\beta-\rho)-B_1|m_1] = \beta \operatorname{arc} \sin dn[\alpha \gamma^{-1} \pi \xi + B_2|m_2] \quad (7g)$$

Вычисления по приведенным формулам могут быть сделаны на ЭВМ в следующем порядке. Задавая значения параметра ρ и используя функциональные уравнения для эллиптических функций Якоби [5], а также формулы (7а) и (7б), исключаем B_1 и B_2 из уравнений (7в), (7г); подставляя затем (7в) в (7г) и решая последнее трансцендентное уравнение, находим зависимость $m_1(\rho)$, по ней из формулы (7в) определяем $m_2(\rho)$. Знания этих функций вместе с условиями (7а) и (7б) достаточно для расчета $u(y)$ по формулам (3), $f(y)$ — по (4) и энергии соответствующих конфигураций цепи — по (6). Такая программа для предельных случаев данной модели реализована в работах [1] (ей соответствует $\alpha=\infty$, $\beta=0$, $\gamma=1$) и [2] ($\alpha=\beta=\gamma=1$). В случае $n>2$ уравнение для нахождения $m_1(\rho)$ получается аналогичным способом, но вид его значительно сложнее, чем (7г). Рассматривая энергию системы (6) как функцию параметра ρ , можно найти экстремальные точки на пути реакции и значения энергии в них; при этом разность энергий в седловой и начальной точках пути дает энергию активации проскальзывания цепи, вычисления аналогичны проделанным в работе [2] при $\alpha=\beta=\gamma=1$.

В заключение покажем, как данные формулы переходят в результаты работ [1, 2]. Если положим $\alpha=\infty$, $\beta=0$, $\gamma=1$, то, подставляя левую часть (7г) в формулу (7в), убеждаемся, что $m_2=1$ удовлетворяет уравнению (7в). При этом условие (7г) переходит в формулу (7) работы [1], условие (4) — в формулу (8), если дополнительно заменить параметры B и t в работе [1] величинами $B_1 m_1^{1/2}$ и $1/m_1$ данной работы. Условие (7г) в этом случае фактически соответствует $u(r)=0$. Чтобы рассмотреть случай $\alpha=\beta=\gamma=1$, соответствующий работе [2], дополнительно упростим формулы (7в) и (7г), положив $\beta=1$ (протяженность стопора равна периоду идентичности цепи). Получаем

$$m_2 = m_1 \left\{ 1 + \frac{1-\alpha^2 \gamma}{\alpha^2 \gamma} cn^2[\pi \xi(r-1-\rho)-B_1|m_1] \right\} \quad (8a)$$

$$dn[\pi \xi(r-1-\rho)-B_1|m_1] = dn[\pi \xi \alpha \gamma^{-1} + B_2|m_2] \quad (8b)$$

Из формулы (8а) при $\alpha=\gamma=1$ получаем $m_1=m_2$, а из формулы (8б) с учетом этого условия и тождества $dn(-z|m)=dn(z|m)$ находим $B_2=B_1-\pi\xi(r-\rho)$, что после подстановки в формулы (3), (4), (6) приводит к результатам работы [2] при $\rho < y \leq r$.

Таким образом, в указанных предельных случаях данная модель исследована численно, а анализ ее в других физических ситуациях не представляет принципиальных трудностей.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
2 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кособукин, А. Д. Чевычелов, Механика полимеров, 1973, 771.
2. Н. А. Гущина, В. А. Кособукин, А. Д. Чевычелов, Физика твердого тела, 16, 3000, 1974.
3. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
4. А. Д. Чевычелов, Высокомолек. соед., 8, 49, 1966.
5. Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Леш, Специальные функции, «Наука», 1968.

УДК 541.64:547 (538.141+39)

РАСПАД ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА В ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНТРИОЛЕ В ПРИСУТСТВИИ МОНОМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА И СТИРОЛА

Егорова И. С., Ложкин В. Е., Якуш Г. А., Миронов Д. П.

Ранее [1] нами было показано, что полиоксипропилентриол (ППТ) является хорошим донором водородных атомов и распад перекиси бензоила (ПБ) в ППТ в основном идет с образованием бензойной кислоты (БК) и сложного эфира БК и ППТ.

Известно также [2–4], что в присутствии активных акцепторов свободных радикалов, каковыми является целый ряд мономеров, распад ПБ заканчивается образованием бензоатных радикалов. Исследование состава продуктов распада ПБ в ППТ в присутствии различных мономеров и продуктов полимеризации этих мономеров может дать интересные сведения о механизме образования полимер-полиолов, которые в последние годы находят все более широкое применение.

В качестве мономеров были выбраны стирол, как активный мономер, дающий не активный макрорадикал, и акрилонитрил (АН), который является неактивным мономером, но дает активный макрорадикал.

ППТ нестабилизированный с $M=3000$, АН и стирол свежеперегнанные, содержание основного вещества 99,8%, ПБ дважды перекристаллизованная, содержание основного вещества 99,5%. Для прививки АН и стирола использовали следующую методику: в трехгорлую колбу, снаженную обратным холодильником и мешалкой, вносили ППТ и ПБ, растворенную в мономере. Приготовленную реакционную смесь продували аргоном, затем колбу помещали в предварительно нагретый термостат. В течение 10 мин. реакционную смесь нагревали до 80° и с этого момента вели отсчет продолжительности полимеризации. Сополимеризацию вели в течение 4 час. при непрерывном перемешивании в атмосфере аргона. Во время сополимеризации улавливали углекислый газ и определяли количественно весовым методом.

Для определения состава из продукта привитой сополимеризации выделяли: твердую полимерную фракцию путем растворения в селективных растворителях с последующим высадением и жидкую фракцию, выделенную из осадителя. Состав сополимеров и их фракций определяли с помощью спектрального метода. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре ИКС-22 с призмой NaCl. Градуировку ИК-метода проводили по искусственным смесям полизэфира, ПАН, ПС и пропиленбензоата. В качестве аналитических использовали полосы поглощения