

что связано с влиянием, оказываемым каждым кластером на колебания другого.

Таким образом, результаты проведенного численного эксперимента свидетельствуют о наличии зависимости спектра частично дейтерированного ПЭ от степени кластеризации дейтерированных звеньев в молекуле и от расстояния между кластерами. При этом наибольшим изменениям подвергается низкочастотная (до $600-800 \text{ см}^{-1}$) область спектра, в которой наблюдаются закономерные изменения интенсивностей ряда пиков на общем фоне возрастания изрезанности спектра по мере дробления кластеров и уменьшения расстояния между ними.

Результаты настоящей работы находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными о спектре поглощения частично дейтерированного ПЭ [9, 10] и несомненно окажутся полезными при анализе спектров поглощения неупорядоченных частично дейтерированных полимерных структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Davies R. W., Langer T. S. Self-Consistent Field Approximation for the Frequency Spectrum of a Disordered Chain. — Phys. Rev., 1963, v. 134, p. 163.
2. Elliott R. J., Taylor D. W. Vibrations of random dilute alloys. — Proc. Roy. Soc. A, 1967, v. 296, p. 161.
3. Domb C. On one-dimensional vibrating systems. — Proc. Roy. Soc. A, 1963, v. 276, p. 418.
4. Dean P. Vibrational spectra of diatomic chains. — Proc. Roy. Soc. A, 1960, v. 254, p. 507.
5. Dean P. Vibrational spectra of diatomic chains. II. — Proc. Roy. Soc. A, 1961, v. 260, p. 263.
6. Payton D. N., Visscher W. M. Dynamics of Disordered Harmonic Lattices. I. Normal-Mode Frequency Spectra for Randomly Disordered Isotopic Binary Lattices. — Phys. Rev. A, 1967, v. 154, p. 802.
7. Tasumi M., Zerbi G. Vibrational Analysis of Random Polymers. — J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 3813.
8. Dean P., Martin J. L. A method for determining the frequency spectra of disordered Lattices in two-dimensions. — Proc. Roy. Soc. A, 1960, v. 259, p. 409.
9. Snyder R. G., Schachtschneider J. H. Vibrational analysis of the *n*-paraffins-I. — Spectrochim. Acta, 1963, v. 19, p. 85.
10. Tasumi M., Shimanouchi T., Kenjo H., Ikeda S. Molecular Vibrations of Irregular Chains. I. Analysis of Infrared Spectra and Structures of Polymethylene Chains Consisting of CH_2 , CHD and CD_2 Groups. — J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, p. 1011.

Университет дружбы народов
им. Патриса Лумумбы

Поступила в редакцию
17.VI.1980

УДК 541.64:539.3

НЕУСТОЙЧИВОСТЬ МОЛЕКУЛЫ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Барченев Г. М., Савин Е. С.

В настоящее время существует несколько точек зрения на механизм деформации полимеров. Наиболее вероятным для ориентированных полимеров считается механизм, связанный с конформационными изменениями. Теория о поворотно-изомерном механизме деформации отдельной полимерной цепи была развита в работе [1], а затем подтверждена прямыми

ми методами исследования: инфракрасной спектроскопией и ядерно-магнитным резонансом [2, 3].

Согласно этим представлениям, деформация полимерной молекулы развивается путем конформационных переходов, а после полной реализации этого процесса начинается деформирование валентных углов и связей. Действительно, исследование молекулярного механизма упругой деформации высокоориентированных полимеров [4–7] показывает, что до определенного значения ε_0 деформация образца происходит в основном за счет перехода свернутых гош-изомеров в более вытянутые транс-изомеры, затем число изомеров изменяется значительно слабее. При этом же значении деформации образца в нем появляется заметное число перенапряженных участков, которые затем увеличиваются прямо пропорционально деформации образца, что возможно только за счет искажения валентных углов и длин связей полимерных цепей.

В работе [7] были определены значения деформации перенапряженных участков цепей при нагрузке, соответствующей прочности макромолекул. Исходя из того что модуль упругости валентных углов на порядок меньше, чем модуль растяжения связей, было сделано предположение, что основной вклад в деформацию цепи при этом дает полный разворот валентных углов. В связи с этим представляет интерес сделать количественную оценку вклада деформации различных элементов структуры полимерных молекул в деформацию цепи. В качестве конкретного примера рассмотрим деформацию полностью ориентированной молекулы ПЭ.

В равновесном кристаллическом состоянии молекула ПЭ представляет собой зигзагообразную плоскую цепочку углеродных атомов с расстоянием $r_0=1,54 \cdot 10^{-8}$ см между ними и углом $2\varphi_0=109^\circ 28'$ между двумя соседними связями С–С.

Не учитывая взаимодействия валентно-несвязанных атомов, потенциальную энергию молекулы ПЭ, отнесенную к одной связи С–С, представим в виде [8]

$$\Phi(R, R_\varphi) = D[e^{-2aR} - 2e^{-aR}] (1 - \gamma R_\varphi^2), \quad (1)$$

где a и D – параметры потенциала Морзе, $K_\varphi=2\gamma D$ – силовая постоянная, характеризующая жесткость валентного угла; R и R_φ – внутренние координаты: $R=\Delta r$, $R_\varphi=r_0\Delta\varphi$, где r – длина валентной связи, φ – валентный угол, Δ – приращения соответствующих величин.

Система уравнений, описывающая динамическое поведение молекулы ПЭ, в псевдогармоническом [9, 10] и высокотемпературном приближении будет иметь вид

$$2kT=y_0\Phi_R, \quad 2kT=x_0\Phi_\varphi \quad (2)$$

$$f_R=\frac{\partial\Phi}{\partial R}, \quad f_\varphi=\frac{\partial\Phi}{\partial R_\varphi}, \quad (3)$$

где $\Phi_R=2\partial^2\Phi/\partial R^2$, $\Phi_\varphi=2\partial^2\Phi/\partial R_\varphi^2$ – силовые постоянные линейной и угловой связи; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; $y_0=\langle(u_i-u_{i+1})^2\rangle$, $x_0=\langle(\varphi_i-\varphi_{i+1})^2\rangle$ – парные корреляционные функции относительных смещений ближайших атомов и относительных изменений углов при данной связи из положения равновесия; $\Phi(R, R_\varphi)$ – самосогласованный потенциал взаимодействия; f_R и f_φ – составляющие внешней силы f , действующей вдоль оси молекулы, деформирующие различные элементы скелета молекулы

$$f_R=f \sin\left(\varphi_0 + \frac{R_\varphi}{r_0}\right); \quad f_\varphi=f \cos\left(\varphi_0 + \frac{R_\varphi}{r_0}\right)$$

Система уравнений (2), (3) является самосогласованной, ее вещественное решение при данной температуре T возможно не при всех значениях внешнего напряжения f . Существует критическое значение f_c , выше которого решение будет комплексным, означающим неустойчивость молекулы ПЭ. При этом очевидно, что молекула будет в первую очередь терять устойчивость по той координате, кинетическая энергия которой первой превысит максимальное значение соответствующего вириала, стоящего в правых частях уравнений (2).

Принимая во внимание, что $\sqrt{y_0/r_0} \ll 1$ и $\sqrt{x_0/\phi_0} \ll 1$, самосогласованный потенциал представим в виде [9]

$$\Phi(\bar{R}, R_\varphi) \approx \Phi(R, R_\varphi) + \frac{1}{2} \left(x_0 \frac{\partial^2}{\partial R_\varphi^2} + y_0 \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right) \Phi(R, R_\varphi) \quad (4)$$

Используя выражение (1), получим

$$\begin{aligned} \Phi(R, R_\varphi) = D & \left\{ e^{-2aR} [1 - \gamma R_\varphi^2 - x\gamma + 2y(1 - \gamma R_\varphi^2)] - \right. \\ & \left. - 2e^{-aR} \left[1 - \gamma K_\varphi^2 - x\gamma + \frac{1}{2} y(1 - \gamma K_\varphi^2) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $y = a^2 y_0$, $x = x_0$.

С учетом выражения (5) самосогласованная система уравнений (2), (3) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{kT}{2D} = y & \left[1 - y - x\gamma - \frac{f^2 \cos^2 \varphi_0}{4D^2 \gamma} (1+y) - \frac{3f \sin \varphi_0}{2aD} \right] \\ \frac{kT}{2D} = x\gamma(1-y) & \left[1 - \frac{f^2 \sin^2 \varphi_0}{4a^2 D^2} (1+2y+2x\gamma) \right] \end{aligned} \quad (6)$$

Анализ системы уравнений (6) показывает, что молекула ПЭ теряет устойчивость по координате R (относительно изменения длины связи) при условии

$$\begin{aligned} y_R & \left[1 - y_R - x_R \gamma - \frac{f_{cR}^2 \cos^2 \varphi_0}{4D^2 \gamma} (1+y_R) - \frac{3f_{cR} \sin \varphi_0}{2aD} \right] < \\ & < x_R \gamma (1-y_R) \left[1 - \frac{f_{cR}^2 \sin^2 \varphi_0}{4a^2 D^2} (1+2y_R+2x_R \gamma) \right] \end{aligned}$$

Здесь

$$y_R \approx \frac{kT}{D} \left[1 + \frac{f_{cR}^2 \cos^2 \varphi_0}{4D^2 \gamma} + \frac{3f_{cR} \sin \varphi_0}{2aD} \right] \quad x_R \approx \frac{kT}{2D \gamma}$$

Величина критического напряжения f_{cR} будет равна

$$f_{cR} = \frac{3aD \operatorname{tg} \varphi_0}{\cos \varphi_0} \cdot \frac{K_\varphi}{K_R} \left\{ \left[1 + \frac{2K_R}{9K_\varphi} \left(1 - \frac{3kT}{D} \right) \operatorname{ctg}^2 \varphi_0 \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \right\}, \quad (7)$$

где $K_R = 2a^2 D$ — силовая постоянная, характеризующая жесткость связи. Неустойчивость молекулы ПЭ по координате R при $f = f_{cR}$ означает ее рас-

пад на две части, валентные углы после разрыва связи приходят к своим равновесным значениям ϕ_0 .

При выполнении неравенства

$$x_\varphi \gamma (1-y_\varphi) \left[1 - \frac{f_{\varphi}^2 \sin^2 \Phi_0}{4a^2 D^2} (1+2y_\varphi + 2x_\varphi \gamma) \right] < \\ < y_\varphi \left[1 - y_\varphi - x_\varphi \gamma - \frac{f_{\varphi}^2 \cos^2 \Phi_0}{4D^2 \gamma} (1+y_\varphi) - \frac{3f_{\varphi} \sin \Phi_0}{2aD} \right],$$

где

$$x_\varphi \approx \frac{kT}{D\gamma} \left[1 + \frac{f_{\varphi}^2 \sin^2 \Phi_0}{4a^2 D^2} \right], \quad y_\varphi \approx \frac{kT}{2D},$$

молекула ПЭ теряет устойчивость по координате R_φ (относительно изменения валентного угла) и возникает при напряжении

$$f_{\varphi} = \frac{aD}{\sin \Phi_0} \sqrt{2 - \frac{kT}{D}} \quad (8)$$

В данном случае при $f=f_{\varphi}$ происходит распрямление валентных углов и молекула ПЭ перед разрывом будет представлять собой прямую линию.

Сделаем оценку f_{cr} и f_{φ} и выясним, по какой координате молекула первоначально теряет устойчивость. Согласно работе [11], $K_R=4,36 \cdot 10^5$ дин/см, $K_\varphi=3,5 \cdot 10^4$ дин/см, $a=2,12 \cdot 10^{-8}$ см $^{-1}$; $D=83,1$ ккал/моль [12] и из уравнений (7) и (8) находим $f_{\varphi} \sim 10f_{cr}$. Поскольку $f_{cr} < f_{\varphi}$, молекула ПЭ при растяжении в первую очередь становится неустойчивой относительно изменения длины связи С—С. При напряжении $f=f_{cr}$ происходит распад молекулы, как показывают вычисления, при этом изменение валентного угла $\Delta\varphi \approx 15^\circ$, а деформация цепи $\varepsilon \approx 17\%$. Отметим, что формула (7) позволяет сделать оценку прочности и ее температурной зависимости молекулы ПЭ с учетом деформации валентного угла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М. В., Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
2. Пахомов П. М., Шерметов М., Корсуков В. Е., Куксенко В. С. Высокомолек. соед. A18, 132, 1976.
3. Жиженков В. В., Пахомов П. М., Егоров Е. А., Корсуков В. Е., Высокомолек. соед. A18, 1349, 1976.
4. Flory P., Joeeve G., Ciferri A., J. Polymer Sci., 34, 337, 1959.
5. Гафуров У. Г., Высокомолек. соед., A14, 873, 1972.
6. Новак И. И., Шаблыгин М. В., Пахомов П. М., Корсуков В. Е., Механика полимеров, 1975, 1077.
7. Воробьев В. М., Веттергрен В. И., Разумовская И. В., Механика полимеров, 1977, 791.
8. Губанов А. И., Механика полимеров, 1967, 608.
9. Плакида Н. М., В сб. Статистическая физика и квантовая теория поля, «Наука», 1973.
10. Першин В. К., Жуков В. С., Физика твердого тела, 18, 158, 1976.
11. Rastussen R. S., J. Chem. Phys., 16, 712, 1948.
12. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, 1960.

Институт физической химии АН СССР
Московский государственный
педагогический институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
27.VI.1980