

УДК 541.64:539.199:543.422.4

ИЗУЧЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ. РЕЗУЛЬТАТЫ МАШИННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Халатур П.Г., Пахомов П.М., Клошиник Е.Н.

Методами Монте-Карло и ИК-спектроскопии исследуется процесс растяжения полиэтиленовых цепей. В расчете учтено химическое строение цепи, заторможенность и попарная взаимозависимость внутренних вращений, а также объемные взаимодействия. Изучено изменение конформационного состава и ориентации элементов цепи на ось вытяжки. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных показало, что при не слишком высоких кратностях вытяжки ($\lambda \leq 3-4$) наблюдается удовлетворительное согласие в изменениях содержания различных конформеров и их ориентации. Обсуждаются причины расхождения при больших значениях λ .

Макроскопическая деформация полимерных сеток или аморфно-кристаллических полимеров, происходящая под действием внешней силы, сопровождается изменением конформационной структуры макромолекул. Для ориентированных аморфно-кристаллических полимеров конформационные изменения характерны главным образом для аморфных областей, в которых можно выделить четыре типа цепей (рис. 1). При продольном растяжении (вдоль оси Oz) таких полимеров в наибольшей степени деформируются «проходные» цепи в аморфных прослойках (рис. 1, тип А). Именно они во многом определяют механические свойства образца в целом.

Проходные цепи представляют собой отрезки макромолекул, концы которых зажаты в кристаллитах и расположены на некотором расстоянии r , определяемом длиной аморфной прослойки (рис. 1). При деформации происходит изменение r . Следовательно, задача о растяжении полимеров в первом приближении сводится к исследованию конформационной структуры цепей различной длины с концами, закрепленными на расстоянии r друг от друга. Та же проблема возникает и при статистическом описании участков цепей между узлами спицовых каучукоподобных полимеров.

Цель настоящей работы — теоретическое изучение конформационных изменений, происходящих в ПЭ-цепях при растяжении, а также сопоставление расчетных данных с экспериментальными результатами ИК-спектроскопии. В частности, нас будет интересовать изменение концентрации различных поворотных изомеров и их распределение. Следует отметить, что теоретически такой вопрос уже неоднократно рассматривался. Обзор ранних исследований на эту тему представлен в работе [1]. На простых моделях было показано, что при небольшой степени растяжения на первом этапе происходит перераспределение поворотных изомеров без заметного изменения их относительного содержания. Переход же свернутых *г-изомеров* (*G*) в вытянутые *транс-изомеры* (*T*) начинается лишь при значительных степенях растяжения. Среди поздних работ по теоретическому исследованию вытяжки макромолекул следует выделить работы [2—4]. В работе [2] на основе методов конформационной статистики (метода производящих матриц) было проведено строгое аналитическое описание процесса деформации. В этом подходе, использующем поворотно-изомерную модель, возможен корректный учет химического строения и близких внутримолекулярных взаимодействий. Однако это рассмотрение ограничено предельно малыми деформациями, при которых не наруша-

ется гауссово распределение вектора \mathbf{r} между концами цепи. В работе [3] воспользовались упрощениями, возникающими при аппроксимации реальной макромолекулы решеточной цепью. Аналогичные расчеты выполнены и в работе [4]. В этом случае удается исследовать всю область деформаций и проследить за изменением конформационного состава. Решеточная модель, конечно, весьма груба и, как отмечается в работе [4], соответствующие результаты вряд ли могут быть непосредственно сопоставлены с экспериментом. Кроме того, во всех названных выше работах не учитываются объемные взаимодействия, т. е. цепь предполагается бестелесной (способной к самопересечениям). Между тем объемные взаимодействия влияют на конформационную структуру цепи при не слишком

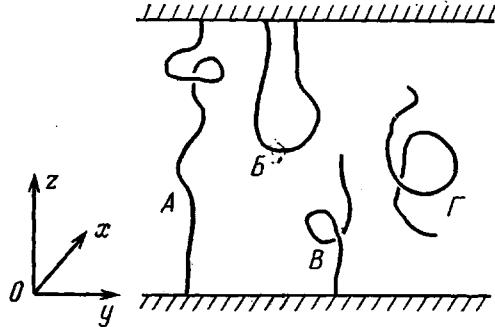


Рис. 1. Различные типы цепей в аморфной области аморфно-кристаллических полимеров

сильном ее растяжении. Особую роль они играют при деформации сильно набухших сеток. Используемый здесь метод расчета позволяет учитывать объемные взаимодействия и исследовать область больших деформаций.

Экспериментальное изучение поворотной изомерии в полимерах впервые было осуществлено в работе [5]. Однако количественная характеристика конформационных перестроек проведена лишь недавно [6, 7]. Таким образом, возникла логическая необходимость сопоставления экспериментальных данных о содержании и распределении поворотных изомеров с теоретическими результатами.

Машинное моделирование. Расчет проводили на основе модели цепи ПЭ, описанной ранее [8]. Валентные углы и связи ℓ в скелете цепи предполагали фиксированными. Углы внутреннего вращения могли принимать значения $0, \pm 120^\circ$. Учитывали застороженность внутренних вращений и попарную взаимозависимость тормозящих потенциалов. Значения потенциальных энергий поворотных изомеров (E_{TG} , E_{GG} , E_{GC}) были как и в работе [9]. Для учета дальних взаимодействий (через пять и более С—С-связей) группы CH_2 рассматривали как жесткие сферы с диаметром $d=0,3$ нм. Конформации, в которых расстояние r_{ij} между центрами каких-либо двух несвязанных групп i и j было меньше d , из рассмотрения исключали.

Переходы между конформациями разыгрывали на ЭВМ методом Монте-Карло по методике [8]. Общее количество независимо генерированных конформаций Ω разделяли на n подансамблей, каждый из которых включал Ω_k конформаций, удовлетворяющих соотношению

$$(k-1)L/n < r_k \leq kL/n, \quad (1)$$

где r_k — расстояние между концами цепи; $L=(N-1)l \sin 55^\circ$ — длина полностью вытянутой N -звенной транс-цепи — $(\text{CH}_2)_N$; $k=1, 2, \dots, n$. Число n выбирали таким, чтобы для всех рассмотренных N ширина интервала, определяемого неравенствами (1), не превышала 1 нм.

Для каждого k -го подансамбля вычисляли вероятности T - и G -изомеров, а также вероятности диад TT , TG , GG , GG^* (G — правый, G^* — левый гош-изомеры) и триад TGT , CTG^* и т. д.

Наряду с концентрацией изомеров рассчитывали степень ориентации элементов, состоящих соответственно из одной и двух С—С-связей: $\beta_1=\langle \cos^2 \theta_1 \rangle$ и $\beta_2=\langle \cos^2 \theta_2 \rangle$, где θ_1 — угол между векторами $\mathbf{r}_{i, i+1}$ ($r_{i, i+1}=l_{\text{C-C}}$) и \mathbf{r} (ось вытяжки), θ_2 — угол между векторами \mathbf{r} и $\mathbf{r}_{i, i+2}$ ($r_{i, i+2}$ — расстояние между i -ым и $(i+2)$ -ым атомами углерода элемента С—С—С), скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по соответствующему k -ому подансамблю и по всем ориентирующимся элементам цепи.

Мерой вытяжки служила величина $\lambda_1=\langle r_k^2 \rangle^n/L$, где $\langle r_k^2 \rangle$ — среднеквадратичное расстояние между концами цепи для данного k -го интервала, определяемого соотно-

шением (1). Очевидно, что для «свободной» цепи с незафиксированными концами любая величина, например $\langle r^2 \rangle$, может быть найдена из выражения

$$\langle r^2 \rangle = \sum_{k=1}^n \langle r_k^2 \rangle \cdot Z_k / \sum_{k=1}^n Z_k, \quad (2)$$

где $Z_k = \Omega_k^{-1} \sum_{i=1}^{\Omega_k} \sigma_i^{(k)}$ — «выборочная» статистическая сумма k -го подансамбля,

σ — статистический вес конформации.

Рассмотренные значения N , температуры T , при которых проводился расчет, общее число генерированных конформаций и время счета (на ЭВМ «М-222») приведены ниже.

N	49	97	97
T, K	300	300	413
Ω	22 400	30 000	7200
Время, ч	18	36	12

ИК-эксперимент. Экспериментально изучали ПЭ с $M_w=2 \cdot 10^4$ и $5 \cdot 10^4$. ИК-спектры поглощения ПЭ-пленок записывали в поляризованном свете при 300 К на спектрофотометре *DS-403G*. Пленки растягивали непосредственно в спектрофотометре с помощью устройства, позволяющего поддерживать на образце постоянную деформацию. Величины экстинций D/f , пропорциональные концентрациям осцилляторов (в данном случае — поворотных изомеров), определяли на основе закона Ламберта — Бэра

$$\lg(I_0/I)/f = D/f = (D_{\parallel} + 2D_{\perp})/3f = Kc \quad (3)$$

Здесь I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего через образец ИК-излучения; f — толщина ПЭ-пленки; D_{\parallel} и D_{\perp} — оптические плотности при параллельной и перпендикулярной поляризации излучения относительно оси ориентационного вытягивания; c — концентрация поглащающих осцилляторов; K — коэффициент поглощения осцилляторов. Определение коэффициентов поглощения и отнесение частот к тому или иному типу конформеров было проведено в работах [6, 7]. Там же изложены детали экспериментальной методики. Точность определения относительных концентраций конформеров была не хуже $\sim 3\%$. Одновременно с концентрацией изомеров изменили и их ориентацию на ось вытяжки [10, 11].

Таблица 1

Величины $\langle r^2 \rangle$ и вероятности поворотных изомеров для нерастянутых цепей

N	T, K	$\langle r^2 \rangle \cdot 10^2, \text{ нм}^2$	Вероятности поворотных изомеров									
			T	TT	TG	GG	GG*	TTG	GGT	TGT	GTG	GTG*
Цепи с объемными взаимодействиями												
49	300	782	0,647	0,387	0,123	0,043	$1,66 \cdot 10^{-3}$	0,073	0,030	0,092	0,025	0,025
97	300	1840	0,648	0,388	0,127	0,043	$1,51 \cdot 10^{-3}$	0,075	0,031	0,096	0,025	0,027
97	413	1710	0,611	0,338	0,133	0,054	$5,49 \cdot 10^{-3}$	0,072	0,036	0,094	0,029	0,030
Невозмущенные полиэтиленовые цепи*												
∞	100		0,877	0,762	0,057	0,004	0	0,050	0,004	0,052	0,004	0,004
	200		0,714	0,484	0,115	0,027	$2 \cdot 10^{-4}$	0,078	0,022	0,092	0,019	0,019
	300		0,643	0,380	0,132	0,046	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,078	0,034	0,097	0,027	0,027
	350		0,620	0,350	0,135	0,052	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,076	0,037	0,096	0,029	0,029
	413		0,596	0,321	0,138	0,059	$5,2 \cdot 10^{-3}$	0,074	0,040	0,094	0,032	0,032
	∞		0,333	0,111	0,111	0,111	$1,11 \cdot 10^{-3}$	0,037	0,037	0,037	0,037	0,037

* Вероятность $P(\alpha)$ при $N \rightarrow \infty$ какого-либо изомера (T, G, G^*) вычислялась, согласно работе [9], по формуле $P(\alpha) = A_{\alpha\alpha} \cdot B_{\alpha\alpha}$, где A и B — матрицы левых и правых собственных векторов матрицы статистических весов U поворотных изомеров фрагмента $-(CH_2)_5-$; $A_{\alpha\alpha}$ и $B_{\alpha\alpha}$ — соответствующие столбец и строка. Вероятности $P(\alpha\beta)$ диад $\alpha\beta$ ($\alpha, \beta = T, G, G^*$) вычислялись по формуле $P(\alpha\beta) = U_{\alpha\beta} A_{\beta\beta} B_{\beta\beta} / \omega_1$, где $U_{\alpha\beta}$ — элемент матрицы U , а ω_1 — ее наибольшее собственное значение. Вероятность $P(\alpha\beta\gamma)$ любой триады $\alpha\beta\gamma$ дается выражением $P(\alpha\beta\gamma) = P(\alpha\beta)P(\beta\gamma)/P(\beta)$.

В табл. 1 приведены значения $\langle r^2 \rangle$ и вероятности P различных конформеров, полученные методом Монте-Карло из соотношения (2). Там же представлены результаты расчета, проведенного в зависимости от темпе-

ратуры для бесконечных невозмущенных цепей ПЭ с помощью аналитического матричного метода [9].

Из табл. 1 видно, что конформационный состав при постоянной температуре практически не зависит от N . Изменение температуры влияет на соотношение между T - и G -изомерами: при понижении температуры менее выгодные *гош*-изомеры «вымораживаются», и цепь ПЭ становится жестче. Обращает на себя внимание немонотонность температурной зависимости вероятностей диад TG и триад. Объемные взаимодействия приводят к перераспределению конформеров по сравнению с невозмущенной цепью. Благодаря им цепь набухает. Это вызывает обогащение конформационного состава вытянутыми *транс*-изомерами; вероятность же различных последовательностей с *гош*-изомерами уменьшается. Это особенно заметно для больших N .

Согласно работе [7], абсолютные концентрации изомеров T , GG , TGT и $G TG^*$ в неупорядоченных областях слабо ориентированных образцов ПЭ при 300 К составляют ~70, 4–5, 3–5 и 3–4,5% соответственно. Эти величины коррелируют с расчетными данными (табл. 1).

Изменения величин P при фиксировании концов цепи в заданном интервале расстояний демонстрирует табл. 2, в которой для различных λ_1 показаны вероятности P_{λ_1} , отнесенные к соответствующим значениям P макромолекул со свободными концами (табл. 1). В табл. 2 приведены также значения β_1 и β_2 и числа конформаций Ω_k , генерированных для данного λ_1 . Величины P_{λ_1}/P , β_1 и β_2 при $\lambda_1=1$ были найдены аналитически.

Табл. 2 показывает, что значения Ω_k максимальны при $\lambda_1=\lambda_1^* \approx (\langle r^2 \rangle / 1,5)^{1/2} / L$ и уменьшаются как при $\lambda_1 > \lambda_1^*$, так и при $\lambda_1 < \lambda_1^*$. Соответствующим образом меняется и точность расчета. Но при $\lambda_1 \geq \lambda_1^*$ точность по мере роста λ_1 снижается не слишком сильно, так как при $\lambda_1 \sim 1$, когда Ω_k очень мало, становится малым и общее число возможных конформаций цепи, совместимых с данным значением r_k . Кроме того, одновременно ослабевает и роль объемных эффектов. Погрешность расчета выше при $\lambda_1 \sim 0$.

Из табл. 2 видно, что при увеличении λ_1 заметное изменение конформационного состава начинается лишь при достаточно больших $\lambda_1 > \lambda_1^*$. Следовательно, для ПЭ-цепи, как и для более простых моделей [1, 12], при малых растяжениях характерен изоэнергетический механизм удлинения. В этом случае главным образом идет перераспределение конформеров в цепи, конформационный же состав меняется слабо. Этот результат согласуется с экспериментальными данными, показывающими, что заметное увеличение общего числа *транс*-изомеров начинается лишь при макроскопической деформации (≥ 70 –80%). Исходя из данных табл. 2, можно заключить, что в ПЭ-цепи, как и в модели [4], конформационные перестройки наиболее выражены при $\lambda_1 \geq 0,7$. Однако для $N \geq 30$ такие степени растяжения в нашем расчете практически недостижимы. Но поскольку при $\lambda_1=1$ доли конформеров известны (табл. 2), возможна экстраполяция на область $\lambda_1 \geq 0,7$.

Из табл. 2 видно, что более чувствительным к вытяжке оказывается конформационный состав более короткой и, как правило, более гибкой цепи.

Рассмотрим изменение концентрации диад TG , GG и GG^* (табл. 2). Как и в модели [4], быстрее всего меняется содержание GG^* , затем GG и в последнюю очередь TG -диад. Характер изменения $P(TG)$ в обеих моделях одинаков: монотонная убыль с ростом λ_1 . Однако в отличие от модели [4] в цепи ПЭ содержание диад GG и GG^* меняется немонотонно. По сравнению с $\lambda_1 \sim 0$ при $\lambda_1 \approx \lambda_1^*$ величины $P(GG)$ и $P(GG^*)$ несколько увеличиваются, а при последующем росте λ_1 — быстро уменьшаются¹. Различия обусловлены двумя причинами. Во-первых, в модели тетраэдрической решетки [4] не учитывалась резкая энергетическая невыгодность

¹ Исключение составляет короткая цепь ($N=49$), для которой наблюдается непрерывная убыль диад GG .

Таблица 2

Зависимость величин $\Omega_k P_{\lambda_1}/P$, β_1 и β_2 от λ_1

λ_1	Ω_k	Величина P_{λ_1}/P для поворотных изомеров										β_1	β_2
		T	TT	TG	GG	GG^*	TTG	GGT	TGT	GTG	GTG^*		
$N = 49, T = 300 \text{ K}$													
0,076	54	0,98	0,96	1,01	1,12	0,95	0,99	1,10	0,96	1,25	0,86	0,332	0,311
0,137	490	0,98	0,96	1,02	1,07	0,99	1,02	1,10	0,99	1,08	0,94	0,338	0,330
0,216	1654	0,99	0,98	1,01	1,07	1,28	1,02	1,10	0,98	1,03	0,94	0,340	0,334
0,297	2981	0,99	0,98	1,01	1,06	1,27	1,02	1,09	0,98	1,03	0,95	0,349	0,349
0,378	4199	0,99	0,98	1,01	1,06	1,04	1,02	1,07	1,00	1,03	0,98	0,360	0,368
0,459	4728	1,00	1,00	1,00	1,02	1,03	1,01	1,03	1,00	1,03	1,03	0,372	0,398
0,541	4324	1,01	1,01	1,00	0,97	1,02	0,99	0,96	1,01	0,99	1,07	0,391	0,436
0,621	2812	1,02	1,02	0,98	0,90	0,64	0,96	0,85	1,02	0,91	1,11	0,417	0,491
0,698	1047	1,05	1,12	0,95	0,75	0,51	0,92	0,71	1,04	0,82	1,20	0,457	0,564
0,774	109	1,11	1,26	0,88	0,57	0,26	0,83	0,50	1,03	0,78	1,15	0,517	0,651
0,841	2	1,17	1,38	0,86	0,12	0	0,73	0,18	1,03	—	—	0,574	0,738
1	—	1,54	2,58	0	0	—	0	0	0	0	0	0,674	1,000
$N = 97, T = 300 \text{ K}$													
0,067	244	1,00	1,00	1,00	1,01	1,00	1,02	1,04	0,98	0,99	0,96	0,338	0,334
0,136	2112	0,99	0,98	1,01	1,02	1,17	1,01	1,03	1,00	1,03	0,98	0,337	0,334
0,214	4992	0,99	0,99	1,00	1,03	1,09	1,01	1,04	0,99	1,03	0,97	0,341	0,342
0,293	7652	1,00	0,99	1,00	1,02	1,09	1,00	1,03	1,00	1,02	0,99	0,347	0,355
0,375	7589	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,357	0,374
0,455	4837	1,01	1,01	0,99	0,97	0,98	0,99	0,97	1,01	0,97	1,03	0,371	0,401
0,535	2127	1,02	1,04	0,98	0,92	0,87	0,97	0,90	1,01	0,94	1,06	0,389	0,439
0,613	411	1,03	1,07	0,97	0,84	0,58	0,95	0,81	1,03	0,90	1,13	0,418	0,493
0,689	36	1,07	1,18	0,91	0,71	0,39	0,91	0,70	0,99	0,86	0,99	0,454	0,560
1	—	1,54	2,58	0	0	0	0	0	0	0	0	0,674	1,000
$N = 97, T = 413 \text{ K}$													
0,066	64	1,00	0,99	1,00	1,00	0,96	1,05	1,03	1,00	1,09	0,95	0,337	0,329
0,134	544	1,00	0,99	1,00	1,00	1,03	1,02	1,02	1,00	0,99	0,97	0,336	0,333
0,213	1353	1,00	0,99	1,00	1,02	1,03	1,01	1,02	0,99	1,02	0,97	0,341	0,342
0,294	1922	1,00	0,99	1,00	1,01	1,03	1,00	1,03	0,99	1,02	0,99	0,346	0,353
0,375	1775	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	0,99	1,01	1,00	1,00	0,355	0,372
0,453	1096	1,01	1,02	0,99	0,97	0,99	0,98	0,97	1,01	0,98	1,04	0,368	0,399
0,530	385	1,02	1,04	0,99	0,96	0,73	0,98	0,93	1,02	0,90	1,06	0,387	0,436
0,611	60	1,03	1,07	0,98	0,88	0,70	0,97	0,85	1,03	0,80	1,16	0,418	0,494
0,670	1	1,06	1,09	0,95	—	—	—	—	0,95	—	—	0,447	0,539
1	—	1,54	2,58	0	0	0	0	0	0	0	0	0,674	1,000

последовательностей гомо-конформаций различного знака («пентановый эффект»), из-за чего в цепи с незафиксированными концами $P(GG) = P(GG^*)$. В ПЭ-цепи содержание диад GG^* очень мало (табл. 1). Во-вторых, в рассмотренной нами модели вследствие учета объемных взаимодействий конформационная структура компактных конформаций с малыми значениями r существенно отличается от таковой для самопересекающейся цепи. В первом случае более выгодными оказываются складчатые структуры с несколько повышенным содержанием диад GG и GG^* (на изгибах цепи).

Рассмотрим теперь поведение различных триад. Из табл. 1 видно, что в нерастянутой макромолекуле вероятности $G TG$ и GTG^* равны. Однако при растяжении содержание этих триад меняется по-разному: величина $P(GTG)$ непрерывно уменьшается, тогда как $P(GTG^*)$ возрастает (в большей степени в случае гибкой цепи) вплоть до $\lambda_1 \approx 0,6 - 0,7$, а затем быстро уменьшается до нуля. Подобным образом ведет себя и величина $P(TGT)$. Устойчивость триад $G TG^*$ и TGT объясняется геометрическими причинами [4]. Согласно работе [4], наиболее устойчивы последовательности, которые при одном и том же числе свернутых изомеров меньше укорачивают цепь.

Следует отметить, что в твердом полимере конформеры $G TG^*$ и TGT образуют «кинк»-дефекты, обеспечивающие минимальное сокращение длины макромолекулы по сравнению с полностью вытянутой транс-цепью. Разуплотнение структуры при этом также минимально.

С ростом λ_1 факторы ориентации β_1 и β_2 увеличиваются (табл. 2). При $\lambda_1 \approx 0$ (для цепей, замкнутых в цикл) $\beta \approx 0,33$ и, следовательно, функции ориентации (усредненные вторые полиномы Лежандра $(3\langle\cos^2\theta\rangle - 1)/2$) равны нулю. В большей степени подвержены переориентации при односторонней вытяжке протяженные молекулярные фрагменты.

Перейдем теперь к сопоставлению расчетных данных с результатами ИК-эксперимента. Экспериментально мы определяли изменение содержания следующих конформеров: T , GG , $G TG$ и TGT . При определении ориентации элементов цепи на ось вытяжки проводили усреднение факторов ориентации, относящихся к различным конформерам, с учетом доли этих конформеров [7, 13]. Сопоставление расчетных данных с экспериментом необходимо проводить в зависимости от «макроскопической» степени вытяжки λ , которая задается в эксперименте. Предполагая, что деформация осуществляется аффинно, можно записать следующее соотношение [2]:

$$\lambda_1 = \left[\frac{\langle r^2 \rangle}{3L^2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

устанавливающее связь между шкалами λ_1 и λ . В выражении (4) $\langle r^2 \rangle$ дается формулой (2). Изменение конформационного состава и факторов ориентации в зависимости от λ показано на рис. 2 и 3. Видно, что при $N=97$ и $\lambda \leq 3$ имеется вполне удовлетворительное согласие между расчетом и экспериментом. Следовательно, можно полагать, что в аморфных прослойках ПЭ несущие нагрузку цепи состоят из ~ 90 групп CH_2 .

Выше отмечалось, что при одном и том же значении λ расчет приводит к $\beta_2 > \beta_1$. Этот результат коррелирует с экспериментальными данными. Действительно, дихроизм полосы 720 см^{-1} , характеризующей ориентацию конформеров $-T_m-$ (где $2 \leq m \leq 7$), по сравнению с другими конформерами максимальен. Это свидетельствует о почти полном выстраивании последовательностей $-T_m-$ ($2 \leq m \leq 7$) вдоль оси вытяжки.

При кратностях вытяжки $\lambda \geq 3-4$ между расчетом и экспериментом начинают проявляться заметные различия, возрастающие по мере увеличения λ . Остановимся на причинах таких различий. Наиболее серьезным является использованное в расчете допущение об аддитивности вкладов каждой проходной цепи в напряжение всего образца. Хотя, как известно [9], межмолекулярное взаимодействие слабо влияет на конформационную структуру отдельной гибкой цепи в нерастянутом аморфном полимере, несомненно, что при больших степенях растяжения это влияние ста-

новится очень существенным и может служить, в частности, причиной ориентационного упорядочения цепей. В одной из наших следующих работ мы предполагаем исследовать роль межмолекулярного взаимодействия, проведя моделирование ансамбля полимерных цепей. Кроме того, межмолекулярное взаимодействие можно грубо учесть, моделируя растяжение отдельной цепи, помещенной в трубку с непроницаемыми стенками.

Другой причиной расхождений между расчетными и экспериментальными данными может быть наличие в аморфных областях петель и концов

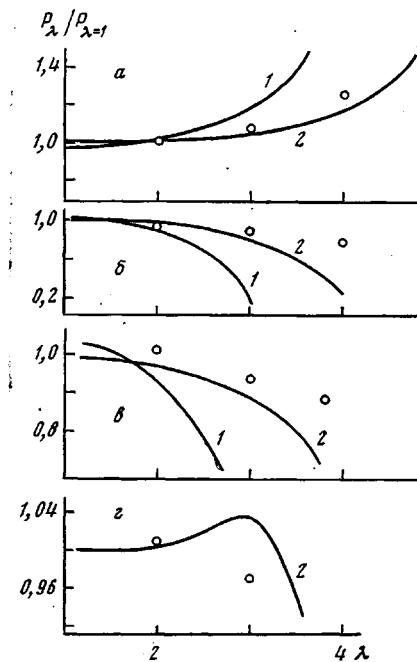


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость относительных вероятностей конформеров ($P_\lambda/P_{\lambda=1}$) от λ : $a - P_\lambda(T)$, $b - P_\lambda(GG)$, $c - P_\lambda(GTG)$, $d - P_\lambda(TGT)$. Кривые 1 и 2 — расчетные данные для $N=49$ (1) и 97 (2) (табл. 2), точки — данные ИК-спектроскопии для образцов ПЭ; $T=300$ К

Рис. 3. Зависимость факторов ориентации от λ . Кривые 1—4 — результаты машинного расчета при 300 К (табл. 2) для $N=49$ (1, 2) и 97 (3, 4); 1, 3 — величины β_2 , 2, 4 — β_1 . Точки — данные ИК-спектроскопии

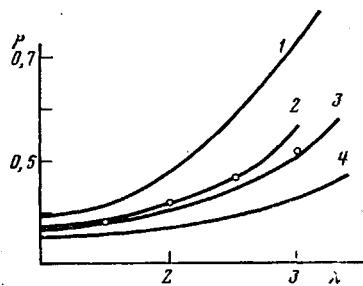


Рис. 3

цепочек (рис. 1), которые, очевидно, практически не деформируются при растяжении образца и тем самым представляют собой «балласт» по отношению к активно деформируемым проходным цепям. Еще одна причина расхождений — разнодлинность проходных цепей в реальном образце, следствием чего является неодинаковая деформируемость последних. Однако по оценкам авторов [13], разнодлинность проходных цепей не должна быть слишком велика. Эта величина, по-видимому, не превышает $\sim 5-10\%$. В реальном образце аморфные области могут быть ориентированы по отношению к оси вытяжки различным образом. Понятно, что если в растягиваемом образце векторы оси вытяжки и оси Oz (рис. 1) не являются коллинеарными, то конформационный состав будет меняться медленнее, чем в расчете. Наконец, следует подчеркнуть необходимость проведения вытяжки в таких условиях, когда можно пренебречь проскальзыванием макромолекул относительно друг друга и накоплением их разрывов.

В заключение авторы выражают благодарность А. А. Даринскому за обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 364.
2. Abe Y., Flory P. J. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, № 6, p. 2814.
3. Allegra G., Avitabile G. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, № 5, p. 2385.
4. Даринский А. А., Невлов И. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2381.
5. Никитин В. Н., Волькенштейн В. М., Волчек Б. З. Ж. техн. физики, 1955, т. 25, № 12, с. 2486.
6. Пахомов П. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2612.
7. Пахомов П. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ АН СССР, 1978. 164 с.

8. Халатур П. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2687.
9. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
10. Пахомов П. М., Шерматов М., Корсуков В. Е., Куксенко В. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 132.
11. Новак И. И., Цобкалло Е. С., Пахомов П. М., Корсуков В. Е. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 17.
12. Jarecki L. Colloid and Polymer Sci., 1979, v. 257, № 7, p. 711.
13. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 238 с.

Калининский государственный
университет

Поступила в редакцию
15.II.1982

**STUDY OF CONFORMATIONAL STRUCTURE OF MACROMOLECULES
UNDER STRETCHING. RESULTS OF COMPUTER SIMULATION
AND IR-SPECTROSCOPY**

Khalatur P. G., Pakhomov P. M., Klyushnik B. N.

Summary

The process of stretching of PE chains has been studied by Monte Carlo and IR-spectroscopy methods. In simulation the chemical structure of the chain, retardation and paired mutual dependence of internal rotations, volume interactions are taken into account. The change of conformational composition and orientation of chain elements towards the stretching axis is studied. The comparison of calculated and experimental data shows the satisfactory correlation in the change of content of various conformers and their orientation for not very high degrees of stretching ($\lambda \leq 3-4$). The reasons of discrepancies at large λ values are discussed.