

УДК 541.64:539.199

СТАТИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ДЛИНАМ ПРОХОДНЫХ ЦЕПЕЙ В АМОРФНОЙ ПРОСЛОЙКЕ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА

Зайцев М. Г.

Проведено моделирование на ЭВМ поведения участка полимерной молекулы в аморфной прослойке ориентированного полимера. Полимер моделировали цепью случайных блужданий по кубической решетке между двумя поглощающими плоскостями с учетом молекулярной ориентации. Эффекты исключенного объема не учитывали. Получено распределение проходных цепей по длинам, которое может быть аппроксимировано Г-распределением. Найдены зависимости моментов и параметров этого распределения от длины аморфной прослойки при различных значениях ориентирующего фактора. Получены оценки доли проходных цепей, регулярных складок и петель при различных значениях фактора молекулярной ориентации.

Механические свойства аморфно-кристаллического ориентированного полимера в значительной степени определяются структурой аморфных прослоек. Экспериментально показано [1], что при нагружении полимера вдоль оси ориентации аморфные прослойки являются наиболее деформируемыми областями, и именно в них прежде всего развивается процесс разрушения. В первом приближении моделью аморфной прослойки может служить система независимых разнодлинных квазиупругих цепей, закрепленных между двумя жесткими пластинами (границы кристаллитов) и при нагружении разрушающихся термофлуктуационно [1, 2]. В такой модели основной характеристикой структуры аморфной прослойки является функция плотности распределения проходных цепей по длинам $\rho(l)$. В работах [3, 4] показано, что эта функция влияет на все характеристики макроразрушения, входящие в формулу Журкова. Определение вида распределения проходных цепей по длинам $\rho(l)$ является важной задачей микромеханики полимеров.

В работе [5] разработан метод определения $\rho(l)$, исходя из экспериментальных данных об изменении формы спектра ЯМР при растяжении полимера. Однако анализ этих данных затрудняется из-за изменения $\rho(l)$ в ходе эксперимента в результате разрыва и проскальзывания цепей, т. е. как раз тех процессов, для описания которых и требуется начальное распределение проходных цепей по длинам.

В теоретических расчетах конформации макромолекул часто моделируют марковскими цепями. В работах [6, 7] эта модель использовалась для статистического моделирования структуры частично-кристаллического ПЭ. Конформацию цепи в области аморфной прослойки генерировали на ЭВМ на основе матричной техники Флори; внутри области кристаллита для цепи считали разрешенными только транс-конформации, а на границе кристаллита и аморфной прослойки рассматривали различные варианты регулярных и нерегулярных складок. При этом для различных моделей были рассчитаны плотности аморфной прослойки, средний радиус инерции цепи и функция малоуглового нейтронного рассеяния. Авторы этих работ, интересуясь в основном строением границ ламелей, практически не уделяли внимания проходным цепям. Кроме этого, рассматривались модели полимеров, закристаллизованных в изотропных условиях.

В работе [8] участок проходной цепи между двумя кристаллитами

моделировался цепью одномерных симметричных случайных блужданий между двумя поглощающими границами (поверхностями кристаллитов). На основе этой модели рассчитывали долю проходных цепей с длиной не больше l в прослойке длиной m : $P(l; m)$. Все длины измерялись в единицах длины одного шага блуждания, равной длине статистического сегмента макромолекулы. В случае $l \gg m \gg 1$ для доли проходных цепей $P(l; m)$ авторы работы [8] использовали выражение

$$P(l; m) \approx \frac{Q}{m} \left[1 - \exp \left(-\frac{al}{m^2} + b \right) \right], \quad (1)$$

(Q , a и b – параметры, определенные в работе [8]), аппроксимирующее решение одномерного уравнения диффузии. В общем случае $P(l; m)$ было

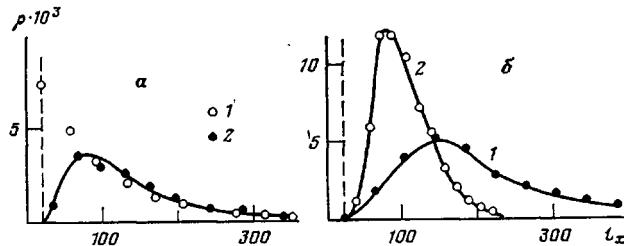


Рис. 1. Плотность распределения проходных цепей по длинам. а: одномерный случай (1 – зависимость, взятая из работ [8, 9]; 2 – результаты статистической имитации, сплошная линия – точное решение уравнения (1)); б: трехмерный случай с учетом молекулярной ориентации при $\alpha=1,2$ (1) и $1,6$ (2); $m=20$

найдено вычислением l -той степени одношаговой матрицы вероятностей перехода для симметричных одномерных блужданий и аппроксимировано той же асимптотической формулой (1) [8]. Отсюда, очевидно, вытекает экспоненциальное распределение проходных цепей по длинам, использованное в работе [9].

Заметим, однако, что задача об одномерных симметричных случайных блужданиях между поглощающими границами имеет точное аналитическое решение [10]. Именно плотность распределения проходных цепей по длинам имеет вид

$$\rho(l) = \frac{1}{m} \sum_{k=0}^{2m-1} \left[\cos \frac{k\pi}{m} \right]^l \sin \frac{k\pi}{m} \sin \frac{(m-1)k\pi}{m} \quad (2)$$

График этой функции для $m=20$ приведен на рис. 1, а. Там же для сравнения показан график экспоненциального распределения, вытекающего из формулы (1) с параметрами, заимствованными из работ [8, 9]. Таким образом, из модели, рассмотренной в работе [8], на самом деле вытекает, что искомое распределение $\rho(l)$ лишь для больших l близко к экспоненциальному, а при уменьшении l проходит через максимум и стремится к нулю. Вероятно, неточность в определении $\rho(l)$, допущенная в работе [8], объясняется тем, что авторы интересовались поведением функции $P(l; m) = \int \rho(l) dl$ (причем в основном при больших l), на которой максимуму $\rho(l)$ соответствует лишь точка перегиба; это легко не заметить при численной аппроксимации.

Отметим также, как и в работах [6, 7], в работах [8, 9] рассмотрена изотропная модель, не вполне отражающая характерные особенности полимера в ориентированном состоянии.

В настоящей работе для нахождения распределения проходных цепей по длинам в ориентированных полимерах участок макромолекулы в аморфной прослойке моделировали цепью несимметричных случайных блужданий по кубической решетке, причем длина каждого шага цепи

была равна длине сегмента (принятой за единицу измерения). Границы кристаллитов располагаются в плоскостях $x=0$ и $x=m$. Поскольку при формировании структуры ориентированного полимера (либо при прохождении материала через шейку, либо при кристаллизации текущих расплавов) в материале возникают силы, стремящиеся развернуть макромолекулу, в модели случайных блужданий необходимо учесть существование преимущественного направления ориентации сегмента цепи. А именно, если цепь вышла из кристаллита в плоскости $x=0$, то вероятность ориентации сегмента в положительном направлении оси x считали в α раз больше, чем в направлении перпендикулярном оси, и в α^2 раз больше, чем в отрицательном направлении оси x . Наоборот, если цепь вышла из кристаллита в плоскости $x=m$, то преимущественным направлением ее «роста», считали отрицательное направление оси x (справа налево). Очевидно, что в такой модели распределение вещества в аморфной прослойке должно быть симметрично, однако доля проходных цепей и их распределение по длинам должны существенно зависеть от фактора молекулярной ориентации α . Следуя работам [6, 7], полагаем, что макромолекула, войдя в кристаллит, принимает конформацию *транс*-зигзага и либо выходит в следующую аморфную прослойку (что при наложении периодических условий равносильно старту новой цепи блужданий в такой же прослойке), либо, образуя регулярную (или нерегулярную) складку, проходит кристаллит в обратном направлении и вновь попадает в ту же аморфную прослойку, только с другой стороны.

Однако поскольку целью настоящей работы является изучение микроструктуры собственно аморфной прослойки, рассматривать поведение цепи в кристаллите, в частности конкретизировать механизм образования складок, нет необходимости. Поэтому фактически, так же как в работе [9], границы кристаллитов считали поглощающими, и конформацию участка цепи в аморфной прослойке рассматривали вплоть до поглощения на одной из границ с образованием проходной цепи или петли, после чего переходили к рассмотрению новой цепи (рис. 2).

Расчет проведен на ЭВМ методом Монте-Карло (статистической имитации). С помощью датчика псевдослучайных чисел (в качестве которого использовалась стандартная фортрановская программа RANDU) разыгрывали направление очередного шага блужданий с учетом различия в вероятностях разных ориентаций. Эффекты исключенного объема не учитывали. Гистограммы распределения по длинам при заданных m и α строили по $N=1000$ реализаций проходных цепей. В качестве теста для составленного алгоритма использовали упомянутую выше задачу об одномерном блуждании на отрезке [10]. На рис. 1, а точками отмечены значения $\rho(l)$, полученные машинной имитацией. Видно, что согласие с точным решением (2) хорошее.

Для проведения расчетов механических свойств полимеров в рамках независимых разнодлинных цепей [2–4] необходимо знать не собственно длину проходных цепей, а x -проекцию ее предельно распрямленной конформации l_x и среднее значение косинуса угла между направлением распрямленной цепи и осью $x \cos \varphi(l_x)$. Для кубической решетки, очевидно

$$\begin{aligned} l_x &= l - |l_y| - |l_z| \\ \overline{\cos \varphi(l_x)} &= \overline{l_x}/l, \end{aligned} \quad (3)$$

где l_y и l_z – y - и z -координаты точки поглощения проходной цепи.

В рамках модели случайных блужданий по кубической решетке (как и в случае блуждания по прямой, рассмотренном в работе [8]) l_x может быть только целой величиной, причем только четной или нечетной (в зависимости от четности m). Таким образом, строго говоря, полученная в результате машинной имитации гистограмма дает распределения дискретной случайной величины. Однако в модели независимых разнодлинных цепей удобнее считать l_x непрерывной величиной. Поэтому будем считать, что значения l_x , попадающие в некоторый разряд гистограммы, распреде-

лены в нем непрерывно и введем плотность распределения $\rho(l_x)$

$$\rho(l_x) = \frac{N(l_x)}{N\Delta l}, \quad (4)$$

где $N(l_x)$ — число проходных цепей в данном разряде гистограммы, N — полное число проходных цепей, Δl — шаг гистограммы.

Расчеты плотности распределения проходных цепей по длинам $\rho(l_x)$ проводили для различных значений длины аморфной прослойки m и ориентирующего фактора α ($5 \leq m \leq 30$ и $1 \leq \alpha \leq 10$). На рис. 1, б приведены примеры расчета $\rho(l_x)$. Видно, что, как и в случае одномерных случай-

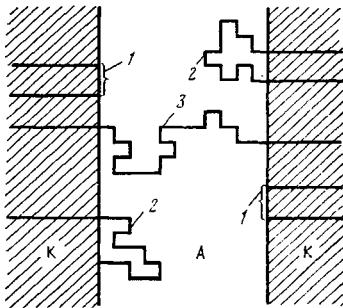


Рис. 2

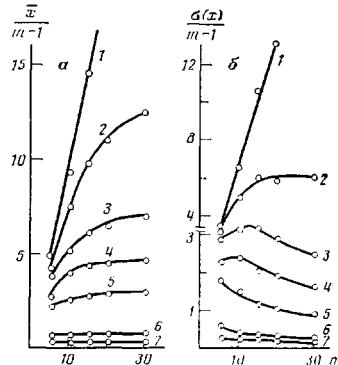


Рис. 3

Рис. 2. Основные элементы микроструктуры модели аморфной прослойки А между кристаллитами К: 1 — регулярные складки, 2 — петли, 3 — проходные цепи

Рис. 3. Зависимость средней относительной длины цепи (а) и среднего относительного разброса (б) от длины аморфной прослойки. Здесь и на рис. 4, 6 и 7 $\alpha=1$ (1); 1,2 (2); 1,4 (3); 1,6 (4); 2 (5); 5 (6) и 10 (7)

ных блужданий, $\rho(l_x)$ представляет собой функцию с четко выраженным максимумом. Положение максимума сдвигается в сторону меньших l_x при увеличении α и уменьшении m .

На рис. 3 приведены зависимости от m относительного среднего значения $\bar{x}/(m-1)$ и относительного среднего квадратичного уклонения $\sigma_x/(m-1)$ величины $x=l_x-(m-1)$. Из приведенных данных видно, что в отсутствие молекулярной ориентации ($\alpha=1$) эти зависимости почти линейны, что свидетельствует о естественной для данного случая квадратичной, «диффузионной», зависимости от m средней длины цепи и разброса по длинам. Увеличение ориентирующего фактора приводит к уменьшению средней относительной длины цепи и к ослаблению ее зависимости от m . При $\alpha \geq 2$ такая зависимость практически вообще отсутствует. Относительный разброс длин цепей $\delta=\sigma_x/(m-1)$, возрастающий с m при малых значениях ориентирующего фактора, при $\alpha > 1,5$ убывает с длиной прослойки.

Полученные в результате машинной имитации функции плотности распределения проходных цепей по длинам при всех значениях параметров m и α могут быть аппроксимированы Г-распределением

$$\rho(x) = \frac{\lambda^\mu}{\Gamma(\mu)} x^{\mu-1} e^{-\lambda x}, \quad (5)$$

где $x=l_x-(m-1)$, λ и μ — параметры распределения, зависящие от m и α , $\Gamma(\mu)$ — гамма-функция. Параметры λ и μ распределения (5) оценивали методом минимума χ^2 (сплошные кривые на рис. 1, б построены по формуле (5) с соответствующими параметрами). Особенно хорошее соответствие экспериментальных распределений формуле (5) наблюдает-

ся при средних значениях ориентирующего фактора $1,4 \leq \alpha \leq 5$. В этих случаях доверительная вероятность, характеризующая это соответствие по критерию χ^2 , составляет для разных значений m и α от 20 до 90 %. При малых α и, наоборот, при $\alpha > 5$ аппроксимация экспериментальных распределений формулой (5) несколько хуже, однако и в этих случаях максимальная ошибка аппроксимации составляет не более 15–20 %.

На рис. 4 приведены зависимости параметров распределения (5) λ и μ от длины аморфной прослойки при разных α . Видно, что μ практически линейно растет с m , причем коэффициент наклона немонотонно меняется с α . В области $1 < \alpha < 2$ он быстро возрастает, а при $\alpha > 2$ – умень-

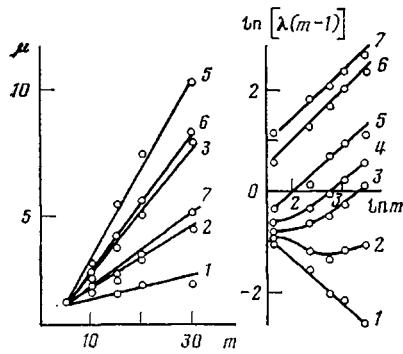


Рис. 4

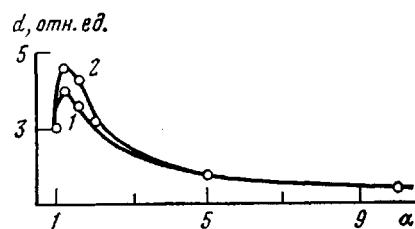


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость параметров Г-распределения проходных цепей по длинам от длины аморфной прослойки

Рис. 5. Зависимость средней плотности аморфной прослойки от фактора молекулярной ориентации α (в предположении постоянства числа цепей, выходящих из кристаллита) для $m=10$ (1) и 30 (2)

шается. Зависимость $\ln[\lambda(m-1)]$ от $\ln m$ также заметно изменяется при увеличении ориентирующего фактора. При $\alpha=1$ зависимость линейна с коэффициентом наклона -1 , что соответствует типичной для симметричных блужданий «диффузионной» зависимости $\lambda \sim 1/m^2$. При $\alpha > 2$ также имеет место линейная связь $\ln[\lambda(m-1)]$ и $\ln m$, однако коэффициент наклона близок к единице. В области $1 < \alpha < 2$ зависимость $\lambda(m)$ носит переходной характер.

Таким образом, в отличие от предположения, принятого в работе [9], наличие молекулярной ориентации при образовании фибриллярной структуры ориентированного полимера оказывается не на второстепенных коэффициентах функции распределения проходных цепей по длинам, а в корне меняет значения и характер зависимости моментов и параметров распределения от длины аморфной прослойки.

Координаты точки поглощения проходных цепей l_y и l_z при всех m и α распределены практически нормально вокруг оси x . Среднее квадратичное уклонение для этих распределений σ_{yz} при $\alpha=1$ близко к m . В то же время x -проекция полностью распрямленной цепи l_x в этом случае много больше m . Вследствие этого средний косинус между направлением распрямленной цепи и осью x $\cos \varphi(l_x) = \frac{\overline{l_x}}{l}$ близок к единице, причем растет с ростом l_x . При увеличении α этот результат сохраняется, хотя цепи при этом становятся короче (l_x – уменьшается), но и σ_{yz} резко падает. Поэтому, зависимость $\cos \varphi(l_x)$ от α слабая. Наименьшее значение $\cos \varphi(l_x)$ получено для $m=5$ при $l_x=5$ и составляет $\sim 0,88$. Нижняя граница $\cos \varphi(l_x)$ растет с увеличением m .

Таким образом, в рассмотренной модели большинство проходных цепей в полностью распрямленной конформации практически сонаправлено с осью x . Поэтому в расчетах механических свойств полимеров в рамках

модели независимых разнодлининых цепей зависимостью $\cos \varphi(l_x)$ можно преенебречь и всегда считать направляющий косинус равным единице.

Статистическая имитация позволяет получить плотность вещества аморфной прослойки при различных m и α в предположении постоянства числа цепей, выходящих из кристаллита в прослойку. На рис. 5 показана зависимость средней плотности аморфной прослойки от фактора молекулярной ориентации $d(\alpha)$. Значению $d=1$ соответствует плотность аморфной прослойки с полностью выпрямленными цепями при полном отсутствии петель. Видно, что рассмотренная средняя плотность очень сильно (причем немонотонно) зависит от α и значительно больше единицы. Поскольку, согласно экспериментальным данным, плотность аморфной прослойки ориентированного полимера относительно постоянна, не зависит от условий его получения и несколько меньше плотности кристаллита (в котором цепи полностью выпрямлены), полученные результаты свидетельствуют о значительном изменении с величиной α числа цепей, выходящих из кристаллита, а следовательно, и числа цепей, образующих регулярные складки.

Если считать среднюю плотность аморфной прослойки во всех случаях постоянной и равной $d_a=Cd_k$ ($C=0,85-0,9$, d_k — плотность кристаллита), то по данным рис. 5 нетрудно рассчитать долю регулярных складок, соответствующую различным значениям молекулярной ориентации (таблица).

Как уже отмечалось, в ходе машинной имитации рассматривались только те макромолекулы, которые выходят из кристаллита, не образуя складки, причем среди них есть как проходные молекулы, так и петли. Зависимость относительной доли P проходных цепей от m при разных α приведена на рис. 6. Видно, что в отсутствие ориентирующего фактора доля проходных цепей обратно пропорциональна m (что отмечалось и в работе [8]). При наличии даже незначительной ориентации ($\alpha \geq 1,2$) P практически не зависит от m . Такой результат интуитивно совершенно ясен. Действительно, если цепь случайных блужданий находится в плоскости $x=n$ и вероятность q возвращения в плоскость $x=n-1$ меньше вероятности p остаться в плоскости $x=n$ или перейти в плоскость $x=n+1$, то вероятность возвращения к поглощающей границе $x=0$ будет, очевидно, тем меньше, чем больше n . Поэтому основной вклад в долю непроходных цепей будут вносить те цепи, которые возвращаются к $x=0$ на ранних этапах блуждания (т. е. короткие петли). Ясно, что размер области, возвращению из которой к $x=0$ соответствует более или менее заметная вероятность, зависит от величины α . Если для заданного α он меньше некоторого m^* , то для аморфных прослоек длиной $m > m^*$ зависимости P от m не будет. Приведенные на рис. 6 результаты свидетельствуют о том, что уже при $\alpha=1,2$ $m^* < 10$.

По данным, представленным на рис. 5, 6, были рассчитаны абсолютные значения долей проходных цепей и цепей, образующих нерегулярные петли в аморфной прослойке. Результаты представлены в таблице. Напомним, что они восстановлены по поведению участков цепей в аморфной прослойке с привлечением экспериментального факта постоянства ее средней плотности. Механизм образования складки (определяющий долю складок, петель и проходных цепей) не рассматривался. Данные, представленные в таблице, относятся к аморфным прослойкам с длиной $10 \leq m \leq 30$. Зависимости результатов от m практически нет. При увеличении ориентирующего фактора доля проходных цепей монотонно возрастает.

Зависимость доли проходных цепей A , регулярных складок F и петель L от α

α	$F, \%$	$L, \%$	$A, \%$	α	$F, \%$	$L, \%$	$A, \%$
1,0	54	37	9	2,0	63	15	22
1,2	66-70	24-20	10	5,0	36	3	61
1,6	64-68	19-16	17	10,0	21	1	78

ет, меняясь от 9 % при $\alpha=1$ до 60 % при $\alpha=5$. В то же время при малых значениях молекулярной ориентации ($\alpha \approx 1,2$) в данной модели должно произойти резкое уменьшение доли петель за счет соответствующего возрастания доли регулярных складок. Дальнейшее увеличение α приводит к уменьшению долей петель и складок, причем при $\alpha \approx 5$ нерегулярных петель уже практически нет.

Таким образом, увеличение фактора молекулярной ориентации при статистической имитации структуры аморфной прослойки соответствует постепенному переходу от модели Хоземана – Бонарта строения ориен-

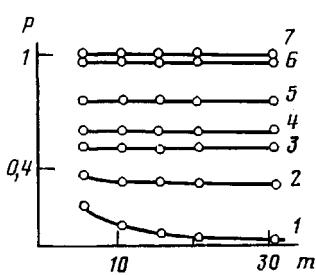


Рис. 6

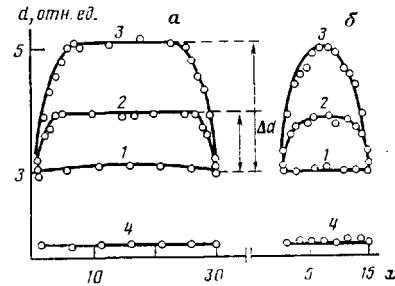


Рис. 7

Рис. 6. Доля проходных цепей среди цепей, выходящих из кристаллита, в зависимости от m

Рис. 7. Распределение плотности вещества по длине аморфной прослойки при $m=30$ (а) и 15 (б)

тированного полимера к модели, аналогичной схеме Гессса – Херла, в которой имеется большое число проходных цепей, почти полностью отсутствуют нерегулярные петли, однако даже при значительных ориентациях сохраняется некоторое число регулярных складок.

В рамках рассматриваемой модели было изучено также распределение плотности вещества по длине аморфной прослойки. На рис. 7 представлены зависимости плотности аморфной прослойки от координаты $x-d(x)$ при разных значениях ориентирующего фактора α . Как видно из рисунка, плотность $d(x)$, оставаясь постоянной в средней части аморфной прослойки, уменьшается к границам кристаллита. Размер области с пониженной плотностью составляет четыре – шесть сегментов независимо от длины аморфной прослойки, поэтому для аморфной прослойки малой длины область постоянной плотности отсутствует. Разность плотностей в средней части прослойки и на границах Δd немонотонно меняется с α . В отсутствие молекулярной ориентации эта величина очень мала, при $\alpha > 2$ разность плотностей также практически отсутствует, а в области $1 < \alpha < 2$ $\Delta d(\alpha)$ проходит через максимум (рис. 7). Значение Δd в максимуме этой зависимости достигает 40 % от плотности центральной части аморфной прослойки.

Наличие переходной зоны между кристаллитом и аморфной прослойкой предполагалось ранее в различных работах [11]. В работах [12–14] разработана методика исследования переходной компоненты с помощью рентгеновской дифракции в больших углах. При этом, однако, больше внимания уделяется изменению структуры кристаллита (увеличению дефектности, дроблению торцевой поверхности и т. д.). Полученный в настоящей работе результат свидетельствует о том, что при определенных условиях свойства аморфной прослойки вблизи границы также могут существенно изменяться. Интересно, что обнаруженное снижение плотности вблизи границы аморфной прослойки при средних значениях ориентирующего фактора хорошо коррелирует с экспериментальными данными [12, 14]. В этих работах показано, что плотность переходной компоненты в слабо ориентированном ПЭ средней молекулярной массы (степень вытяжки 600–700 %, $M=(1-3) \cdot 10^5$) на ~20–30 % ниже плотности «изотропной» аморф-

ной компоненты. Этот факт легко объяснить, если принять, что наряду с искаженной и раздробленной поверхностью кристаллита (как это предполагается в работах [12–14]) в состав переходной компоненты входит и пограничная зона аморфной прослойки с пониженной плотностью. Необходимо подчеркнуть, что, согласно работам [12–14], зависимость «дефицита», плотности переходной компоненты от ММ ПЭ $\Delta d(M)$ носит немонотонный характер: он весьма мал для образцов ПЭ низкой ММ ($M = 5 \cdot 10^4$), достигает максимума для ПЭ средней ММ и отсутствует у ПЭ с $M = 3 \cdot 10^6$. Совокупность механических и структурных свойств образцов ПЭ высокой плотности свидетельствует о том, что в зависимости от ММ в них происходит переход в основном от складчатой конформации кристаллитов (для ПЭ с низкой ММ) к структуре бахромчатой мицеллы (для ПЭ с высокой ММ). Как было показано выше, такой переход в рассматриваемой модели происходит при увеличении α .

Таким образом, можно полагать, что в процессе формирования фибриллярной структуры полимера молекулярная ориентация выражена тем сильнее, чем выше его ММ, т. е. $\alpha \sim M$, что отмечалось также в работе [11]. В таком случае полученная в настоящей работе зависимость $\Delta d(\alpha)$ качественно соответствует экспериментальной зависимости $\Delta d(M)$, найденной в работах [12–14].

Проведенные расчеты указывают на важность учета фактора молекулярной ориентации при моделировании структуры ориентированного частично-кристаллического полимера. Даже небольшая по величине молекулярная ориентация приводит к резкому сужению распределения проходных цепей по длинам, коренным образом меняет характер зависимости моментов и параметров этого распределения от длины аморфной прослойки, приводит к значительному увеличению доли проходных цепей. При малых (но отличных от единицы) значениях α обнаруживается характерная неравномерность распределения плотности аморфной прослойки по длине.

Полученные результаты косвенно свидетельствуют также о влиянии ориентирующего фактора на структуру поверхности кристаллитов. Возникновение молекулярной ориентации должно приводить к резкому уменьшению доли петель за счет возрастания доли регулярных складок, а при дальнейшем увеличении α практически полностью исчезают петли и резко сокращается их длина. Поскольку в расчетах не учитывались коллективные эффекты взаимодействия молекул, которые должны значительно усиливать влияние молекулярной ориентации, допускалось самопересечение цепей, не учитывались реальные детали строения макромолекулы, рассмотренная модель, вероятно, дает завышенные значения разброса проходных цепей по длинам и в других вопросах может претендовать лишь на качественное описание влияния ориентации на микроструктуру полимера.

Необходимо отметить также, что применимость модели ограничена начальными этапами ориентирования полимера, на которых фибриллярная структура только формируется. Формирование последней (заканчивающееся прорастанием первичной шейки) можно рассматривать как рекристаллизацию полимера в некотором усредненном ориентирующем поле [11], что соответствует рассмотренной модели. Дальнейшая ориентация полимера с уже сформированной фибриллярной структурой характеризуется неоднородным распределением ориентирующих сил на микрофибриллах и на отдельных межкристаллитных цепях, сопровождается проскальзыванием микрофибрилл и вытягиванием цепей из кристаллитов, так что происходящая при этом эволюция функции распределения проходных цепей по длине должна описываться другими методами. Следовательно, нельзя, очевидно, отождествлять фактор молекулярной ориентации α со степенью вытяжки полимера. По своему смыслу α определяется разностью энергий сегментов Δu , направленных вдоль и перпендикулярно среднему ориентирующему полю $\alpha \sim \exp(\Delta u / RT)$, и зависит от напряжения и температуры, при которых происходит образование шейки. В рассмотренной модели, если пренебречь краевыми эффектами, параметр α

связан следующим очевидным соотношением со средней ориентацией сегментов цепей в прослойке:

$$\cos^2 \theta = (\alpha + 1/\alpha) / (\alpha + 1/\alpha + 4).$$

Это соотношение подтверждается и результатами машинной имитации. Величина $\cos^2 \theta$ может быть измерена экспериментально (например, методом ИК-спектроскопии), что делает возможным сопоставление результатов проведенных расчетов с экспериментальными данными.

Автор выражает благодарность А. М. Ельяшевичу и Н. Н. Кузьмину за обсуждение работы и полезные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, 560 с.
2. Чевычелов А. Д. Механика полимеров, 1967, № 1, с. 8.
3. Зайцев М. Г., Разумовская И. В. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 198.
4. Зайцев М. Г. Механика композитных материалов, 1981, № 6, с. 1104.
5. Жиженков В. В., Егоров Е. А., Куксенко В. С. Физика твердого тела, 1979, т. 21, № 7, с. 2184.
6. Yoon D. Y., Flory P. J. Polymer 1977, v. 18, № 2, p. 509.
7. Guttman C. M., Hoffman J. D., DiMarzio E. A. Faraday Disc. Chem. Soc., 1979, № 68, p. 298.
8. Будгов В. П., Терентьева Л. М., Виноградов Е. Л. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 368.
9. Будгов В. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 187.
10. Карлин С. Основы теории случайных процессов. М.: Мир, 1971, с. 136.
11. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977, гл. 2.
12. Овчинников Ю. К., Кузьмин Н. Н., Маркова Г. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1742.
13. Кузьмин Н. Н., Овчинников Ю. К., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1372.
14. Кузьмин Н. Н. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1981. 19 с.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
8.VI.1983

STATISTICAL SIMULATION OF DISTRIBUTION IN LENGTHES OF TIE CHAINS IN AMORPHOUS INTERLAYER OF AN ORIENTED POLYMER

Zaitsev M. G.

Summary

Behaviour of the part of a polymer molecule in amorphous interlayer of an oriented polymer has been simulated with computer. A macromolecule was simulated by the chain of random walks on cubic lattice between two absorbing plates taking into account molecular orientation. The effects of excluded volume were neglected. The length distribution of tie chains was obtained, which can be approximated by Γ -distribution. The dependences of moments and parameters of this distribution on the length of amorphous interlayer were found for various values of the orientating factor. The estimates of the fraction of tie chains, regular folds and loops for various values of the factor of molecular orientation were obtained.