

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXVI

1984

№ 3

УДК 541.64:539(199+3)

ОПИСАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ ОДНОРОДНО ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Ключник Б. Н., Факторович И. Ю.

Теоретически исследована ориентация молекулярных структурных элементов при одноосной деформации полимерных сеток. Изучено расположение ориентационной плотности вероятностей в ряд по полиномам Лежандра («моментам» распределения), низшие из которых могут быть измерены. Приведены графики независимо найденных функций плотности распределения вероятностей и частичных сумм ряда. На примере аффинного случая деформации выяснена необходимость учета вклада старших моментов. Проанализирована восприимчивость моментов различного номера к вытяжке. Для низших моментов характерен относительно кругой рост и быстрое насыщение. Показано, что для больших деформаций возможны ситуации, когда величина второго момента (который измеряется, например, методами двупреломления и ИК-дихроизма) достигает насыщения и не отражает последующего ориентационного упорядочения в полимере.

Рассмотрим случай одноосной деформации. Полное описание ориентации структурных элементов (смысл этого термина раскроем ниже) содержится в функции плотности распределения вероятностей

$$N(\theta) = \frac{dn}{d\omega}(\theta), \quad (1)$$

где θ — полярный угол, образуемый осью структурного элемента с осью макроскопической деформации Z , а $\frac{dn}{d\omega}(\theta)d\omega$ — доля элементов, расположенных внутри телесного угла $d\omega$ при значении полярного угла θ . С плотностью распределения вероятностей полярного угла $\frac{dn}{d\theta}(\theta)$ функция $N(\theta)$ связана соотношением

$$N(\theta) = \frac{1}{2\pi \sin \theta} \cdot \frac{dn}{d\theta}(\theta)$$

При одноосном характере деформации функция плотности обладает азимутальной симметрией $N(\phi) = \text{const}$, где ϕ — азимутальный угол. Кроме этого есть еще элемент симметрии $N(\theta) = N(\pi - \theta)$.

Экспериментальные методы измерений могут дать в общем случае лишь ограниченную информацию об $N(\theta)$, а именно значения ее низших моментов [1—3]. «Моменты» в данном случае определяются не как средние значения степеней случайной величины θ (или $\cos \theta$), а как средние значения их линейных комбинаций в виде полиномов Лежандра соответствующей степени.

Известно, что совокупность полиномов Лежандра $P_l(\cos \theta)$ образует в пространстве функций, интегрируемых с квадратом на отрезке $[0, 2\pi]$ по мере $\sin \theta d\theta$, полную ортогональную систему функций [4]. Следовательно, гладкая на этом отрезке функция $N(\theta)$ разлагается в бесконечный ряд

по этому базису¹

$$N(\theta) = \sum_0^{\infty} a_l P_l(\cos \theta), \quad (2)$$

где коэффициенты a_l в силу ортогональности полиномов Лежандра

$$\int_0^{\pi} P_n(\cos \theta) P_m(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2}{2m+1} \delta_{mn}$$

имеют вид

$$a_l = \frac{1}{2\pi} \frac{2l+1}{2} \langle P_l(\cos \theta) \rangle, \quad (3)$$

а угловые скобки означают усреднение по всему ансамблю. Вследствие указанной выше симметрии только члены с четным l в формуле (2) отличны от нуля.

Измерения двупреломления и ИК-дихроизма могут дать информацию только о $\langle P_2 \rangle$, измерения поляризованной люминесценции и акустического модуля — только о $\langle P_2 \rangle$ и $\langle P_4 \rangle$, определение моментов широких линий ЯМР — о $\langle P_2 \rangle$, $\langle P_4 \rangle$ и $\langle P_6 \rangle$ [1–3, 5, 6]. Применимость метода рентгеновской дифракции ограничена фактически областью закристаллизованных полимеров.

Для решения некоторых задач бывает достаточно знать лишь $\langle P_2 \rangle$, для других — $\langle P_2 \rangle$ и $\langle P_4 \rangle$ (например, модуль Юнга у полимерных материалов определяется значениями $\langle P_2 \rangle$ и $\langle P_4 \rangle$ [5, 6]). Однако во многих случаях желательно иметь наиболее полные сведения об ориентационной функции распределения, и, следовательно, отbrasывание неизвестных старших моментов в разложении (2) вносит неизвестной величины погрешность.

Ввиду того что в прикладных исследованиях при оценке ориентации используются зачастую только значения вторых моментов [7], представляет практическую важность постановка задачи о независимом нахождении $N(\theta)$ и правой части выражения (2). Это позволит оценить эффективность $\langle P_2 \rangle$ в качестве меры анизотропии, а также вклад старших моментов.

Модель и метод расчета. В качестве модели использовали классическую кинетическую модель однородной (так называемой аффинной) деформации полимерных сеток. Согласно ей, бестелесные и невзаимодействующие между собой отрезки цепи (ячейки сетки) распределены между множеством узлов сетки, образованных зацеплениями или химическими спивками. Деформация образца вдоль оси Z с макроскопической кратностью λ преобразует исходные координаты узлов сетки (x_0, y_0, z_0) в координаты после деформации

$$x(\lambda) = x_0 / \sqrt{\lambda}, \quad y(\lambda) = y_0 / \sqrt{\lambda}, \quad z(\lambda) = \lambda z_0 \quad (4)$$

Заметим, что преобразование соотношений (4) помимо очевидной простоты и удобства в расчетах отвечает реалистичной модели деформирования. Как показывают недавно выполненные эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов вытянутыми полимерными пленками, для пространственных масштабов порядка средних размеров ячейки сетки аффинность подтверждается [8]. Учет эффектов исключенного объема и межмолекулярных взаимодействий существен для термодинамики деформируемой сетки и для локальных характеристик ориентации.

Исходные векторы (x_0, y_0, z_0) генерировали на ЭВМ методом Монте-Карло. После выполнения преобразования (4) для каждой реализации вектора $(x(\lambda), y(\lambda), z(\lambda))$ находили полярный угол θ и вычисляли значения полиномов Лежандра для усреднения (3). Объем выборки составил $1,32 \cdot 10^5$. Используя полученные этим путем коэффициенты a_l , рассчитыва-

¹ По возможности мы придерживались обозначений, принятых в работе [3].

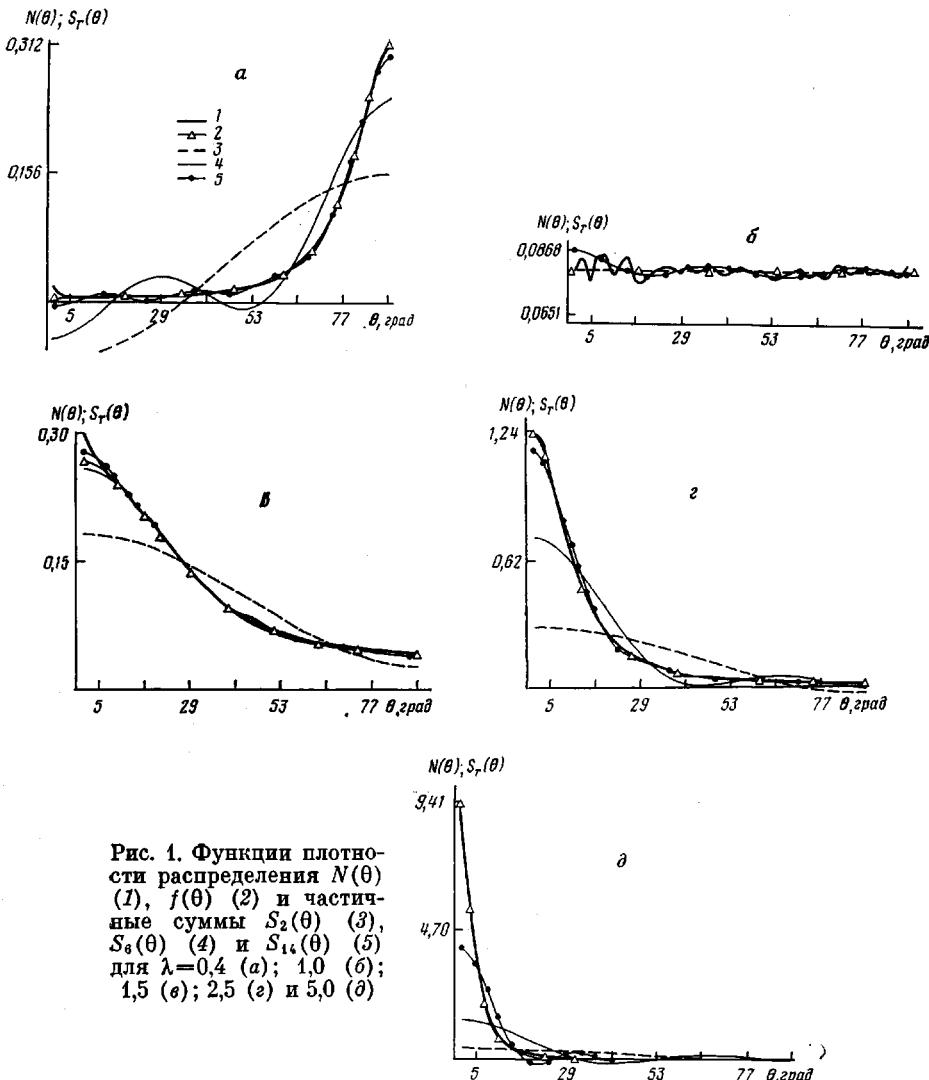


Рис. 1. Функции плотности распределения $N(\theta)$ (1), $f(\theta)$ (2) и частичные суммы $S_2(\theta)$ (3), $S_6(\theta)$ (4) и $S_{14}(\theta)$ (5) для $\lambda=0,4$ (а); 1,0 (б); 1,5 (в); 2,5 (г) и 5,0 (д)

ли частичные суммы

$$S_r(\theta) = \sum_0^r a_l P_l(\cos \theta) \quad (5)$$

ряда (2) вплоть до $l=14$. По гистограмме углового распределения векторов, замыкающих ячейки сетки (4), получаемой в силу симметрии в диапазоне $0 \leq \theta \leq \pi/2$ с шагом в 2° , находили нормированную функцию плотности $N(\theta)$.

На рис. 1 представлены результаты расчетов $N(\theta)$ и $S_r(\theta)$ для кратностей деформации 0,4 (сжатие); 1 (изотропный случай); 1,2; 1,5; 2,5 и 5. Видно, что лишь в близкой окрестности изотропного распределения $\lambda=1$ функция $N(\theta)$ удовлетворительно аппроксимируется частичными суммами с малым r . Так, например, $S_2(\theta)$, содержащая лишь квадрат $\cos \theta$, заметно отклоняется от $N(\theta)$ уже при $\lambda=1,5$. Количественно аппроксимация в зависимости от λ характеризуется данными таблицы, в которой расстояние R между $N(\theta)$ и аппроксимирующими функциями $S_r(\theta)$ вычислено как квадратичное уклонение

$$R = \left\{ 4\pi \int_0^{\pi/2} [N(\theta) - S_r(\theta)]^2 \sin \theta d\theta \right\}^{1/2}$$

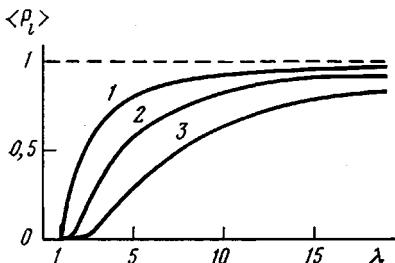


Рис. 2

Рис. 2. Моменты $\langle P_2 \rangle$ (1), $\langle P_6 \rangle$ (2) и $\langle P_{14} \rangle$ (3) в зависимости от λ

Рис. 3. Восприимчивость второго (1), шестого (2) и четырнадцатого момента (3)

Рис. 4. Функции плотности распределения $N(\theta)$ для $\lambda=5$ (точки) и $\lambda=10$ (сплошная линия)

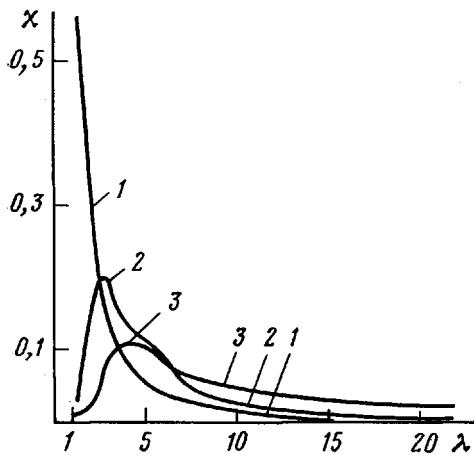


Рис. 3

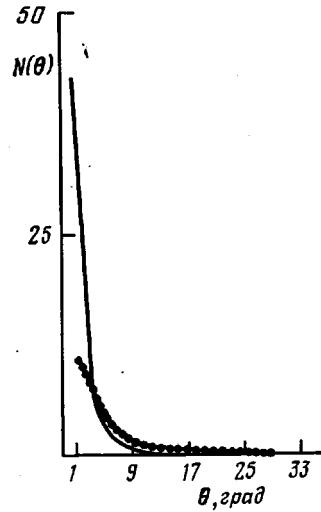


Рис. 4

Таким же образом находили расстояние аппроксимации функцией $f(\theta)$ (уравнение (6)).

Можно показать, что для сохранения постоянной точности аппроксимации число членов в уравнении (5) должно расти при увеличении λ как $\lambda^{\frac{1}{2}} \ln \lambda$ ($\lambda \geq 1$).

В то же время наблюдается близость $N(\theta)$ к функции [9]

$$f(\theta) = \frac{\lambda^3}{4\pi[\cos^2 \theta + \lambda^3 \sin^2 \theta]^{\frac{3}{2}}}, \quad (6)$$

описывающей угловое распределение системы аффинно деформируемых векторов, во всей области кратностей, в том числе и при $\lambda < 1$, а не только в случае растяжения, как полагал Танизаки.

Расстояние аппроксимации

λ	Приближающие функции							
	f	S_2	S_4	S_6	S_8	S_{10}	S_{12}	S_{14}
0,6	0,0167	0,3520	0,1510	0,0647	0,0295	0,0184	0,0154	0,0153
1,0	0,0231	0,0230	0,0222	0,0200	0,0323	0,0320	0,0320	0,0320
1,2	0,0260	0,0647	0,0248	0,0259	0,0258	0,0284	0,0284	0,0281
2,5	0,0355	1,7580	1,2240	0,8210	0,5370	0,3480	0,2250	0,1520
4,0	0,0463	4,9400	4,3200	3,7000	1,1100	2,5900	2,1400	1,7500
8,0	2,4200	17,1100	16,6600	15,6000	15,4300	14,7200	14,0000	13,2400

Кстати, уравнение (6) совпадает с распределением Кратки [10] для системы жестких прутков, помещенных в аффинно деформируемую матрицу.

Различие во вкладах моментов разного номера становится понятным после рассмотрения их зависимости от кратности λ , представленной на рис. 2. Хорошо прослеживается быстрый рост и насыщение кривой $\langle P_2 \rangle$ и более медленный рост при близком к линейному ходу для старших моментов.

На рис. 3 представлена восприимчивость

$$\chi = \frac{d\langle P_l \rangle}{d\lambda}$$

для тех же, что и на рис. 2, значений l . Видно, что величина второго момента практически перестает реагировать на вытяжку при $\lambda \geq 5$. В то же время проведенный расчет показывает, что функция плотности продолжает сильно видоизменяться при $\lambda > 5$, что видно из рис. 4.

Таким образом, значения низших моментов могут быть корректно использованы лишь в ограниченной начальной области кратностей. Экспериментально наблюдаемые постоянные значения $\langle P_2 \rangle$ для средних и больших кратностей отнюдь не могут служить свидетельством отсутствия ориентационного упорядочения в деформируемом полимере².

Кроме того, моменты $\langle P_l \rangle$, будучи лишь числовыми характеристиками распределения $N(\theta)$, не описывают его полностью. Поэтому при анализе результатов экспериментов необходимо либо восстанавливать $N(\theta)$ по ограниченному числу ее низших моментов с помощью процедуры максимизации ориентационной энтропии [3], либо развивать аналитический подход, подобный использованному в работах [9, 10], для нахождения выражения $N(\theta)$.

Можно показать, что результаты, полученные в данной работе относительно аппроксимации функции плотности частичными суммами (5), справедливы также и по отношению к функциям, близким (например, в смысле близости по норме в пространстве L_1) к «аффинной» функции плотности (6).

Хотя в данной работе исследовалась ориентация ячеек сетки, очевидно, что все жестко связанные с ячейкой сетки элементы молекулярной структуры имеют свои ориентационные функции плотности, связанные с $N(\theta)$.

В действительности эти элементы структуры — спины ядер атомов (в методе ЯМР), химические связи и их комбинации (в методе ИК-спектроскопии), оптические электронные состояния (в методах двуплучепреломления и поляризованной люминесценции) могут быть как жестко пространственно фиксированы по отношению к локальному направлению скелета цепи, так и относительно не зависимы от последнего [12]. Этим и объясняются различные варианты корреляции между измерениями ориентации, полученными различными методами.

Авторы признательны П. Г. Халатуру за интерес к данной работе и ее обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nomura Sh., Kawai H., Kimura I., Kagiyama M. J. Polymer Sci. A-2, 1967, v. 5, № 3, p. 479.
2. Roe R. J. J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 8, № 7, p. 1187.
3. Bower D. I. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, № 1, p. 93.
4. Колмогоров А. Н., Фомин С. В. Элементы теории функций и функционального анализа. 4-е изд. М.: Наука, 1976, с. 359.
5. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975, с. 232.
6. Raraty L. E. Appl. Mater. Res., 1966, v. 5, № 2, p. 104.
7. Папков С. П. Хим. волокна, 1981, № 4, с. 13.

² Анализ некоторых дополнительных ограничений метода двупреломления можно найти в работе [11].

8. Maconnachie A., Allen G., Richrds R. W. Polymer, 1981, v. 22, № 9, p. 1157.
9. Tanizaki Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1959, v. 32, № 1, p. 75; 1965, v. 38, № 10, p. 1798.
10. Kratky O. Kolloid-Z., 1933, B. 64, S. 213.
11. Михайлов Н. В., Файнберг З. Э., Эйфер И. З. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 3, с. 411.
12. Wool R. P. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 11, p. 1921.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
31.V.1982

MOLECULAR ORIENTATION IN UNIFORMLY STRAINED POLYMERIC NETWORKS: A THEORETICAL DESCRIPTION

Klyushnik B. N., Faktorovich I. Yu.

Summary

Theoretical study of the orientation of molecular structural elements in polymeric networks under uniaxial strain is presented. Legendre polynomial expansion of the orientational probability density has been examined, the lowest order members of the resultant series having been possible to measure. Graphs of the independently stipulated distribution functions for the probability densities and partial sums of the series are presented. As exemplified for the case of affinie strain the necessity to reckon the increment of the momenta of higher orders is clarified. Susceptibility of the momenta of various numbers towards strain has been analyzed. For the momenta of low order a relatively steep rise and rapid saturation are intrinsic. It has been shown that for large strains the second momentum (which is measured for instance, by birefringence and IR-dichroism) may reach saturation and, thus, does not reflect the subsequent ordering in the polymer.