

УДК 541.64:539.199

МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ЭВМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ДЛИНАМ ПРОХОДНЫХ ЦЕПЕЙ В АМОРФНЫХ ПРОСЛОЙКАХ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА

Варюхин С. Е., Егоров Е. А., Зайцев М. Г.,
Жиженков В. В.

Предложена модель формирования структуры аморфных областей ориентированного полимера в процессе вытяжки, отражающая как случайный характер конформаций макромолекул, так и влияние рекристаллизации в молекулярном ориентирующем поле. Проведено статистическое моделирование на ЭВМ, в результате которого получены данные о распределении проходных цепей по длинам, доли проходных цепей, регулярных складок и петель в зависимости от величины ориентирующего фактора.

Важной особенностью структуры аморфных областей ориентированного полимера, которая во многом определяет прочностные и деформационные свойства полимера в целом, является разнодлинность проходных цепей, характеризуемая плотностью их распределения по свободной длине $\rho(l)$ [1–3]. Разработаны экспериментальные методики, позволяющие оценить $\rho(l)$ по данным ЯМР [4–7]. В теоретических расчетах, посвященных изучению структуры поверхностей ламелей и аморфных областей [8–11], конформации макромолекул в аморфных областях моделируются марковскими цепями с помощью ЭВМ. В работах [10, 11] для получения распределения проходных цепей по свободной длине, участок проходной цепи между кристаллитами моделировался цепью случайных блужданий между двумя поглощающими границами — поверхностями кристаллитов. При этом в работе [11] исследовано влияние молекулярной ориентации на параметры распределения $\rho(l)$.

Формирование микрофибриллярной структуры полимера в процессе вытяжки осуществляется в результате рекристаллизации в силовом поле [2]. Имеются экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что рекристаллизация может иметь место и в процессе вытяжки уже сформировавшейся микрофибриллярной структуры [12]. Очевидно, что процесс перераспределения полимерного материала между кристаллитами и прослойками, происходящий при рекристаллизации, не может не повлиять на вид распределения проходных цепей по длинам $\rho(l)$. В работе [13] сделана попытка оценить это влияние в рамках равновесной термодинамики, однако для описания процесса формирования фибриллярной структуры в процессе вытяжки представляется необходимым учет кинетического фактора кристаллизации и наличия молекулярного ориентирующего поля. Задача настоящей работы — разработка и исследование на ЭВМ модели формирования структуры аморфных областей микрофибриллы, отражающей как влияние случайного характера конформаций макромолекул, так и рекристаллизации в ориентирующем поле.

В предлагаемой модели с помощью датчика случайных чисел моделируется на ЭВМ поворотно-изомерная цепь в ориентирующем поле. Ориентирующий фактор τ (свободный параметр модели) вводится в расчет через вероятность появления того или иного конформера

$$P = A \exp(-\tau(D - D_t)),$$

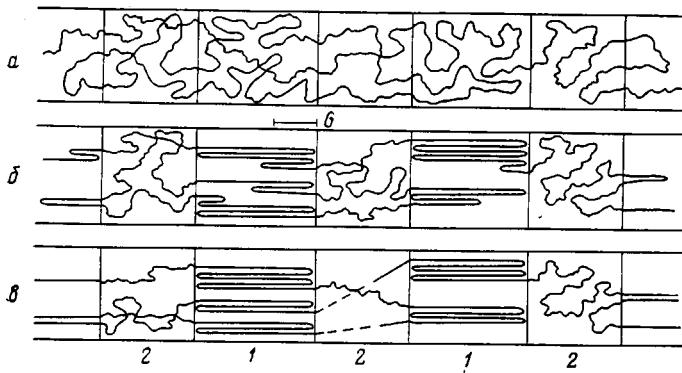


Рис. 1. Схема перестройки полимерной цепи в «трафарете»: *а* – «трафарет» накладывается на сгенерированную цепь; *б* – из кристаллитного участка цепи образуется максимально возможное число складок, остаток в виде неполной складки сравнивается с параметром *G*; *в* – образованные «невязки» ликвидируются различными способами: 1 – области кристалличности, 2 – аморфные области

(D – длина звена цепи, D_t – проекция конформера на ось ориентации), предэкспоненциальный множитель отражает различие энергий конформеров и равен

$$A = \exp\left(-\frac{E_n}{RT}\right),$$

где E_n – энергия конформера. Выбранные значения энергий конформеров соответствуют цепи ПЭ [14]

$$E_n = \begin{cases} E_{TT} = 0 \\ E_{G+T} = E_{G-T} = E_{TG-} = E_{TG+} = 2095 \text{ Дж/моль} \\ E_{G-G-} = E_{G+G+} = 4190 \text{ Дж/моль} \\ E_{G+G-} = E_{G-G+} = 12570 \text{ Дж/моль} \end{cases}$$

При $\tau=0$ ориентация отсутствует. Эффекты исключенного объема не учитывали.

Затем на эту цепь накладывался «трафарет», представляющий собой последовательность кристаллических и аморфных зон с заданными размерами d_k и d_a соответственно (рис. 1, *a*). В работе принято $d_k=120 \text{ \AA}$, $d_a=80 \text{ \AA}$. Этот «трафарет» играет роль среднего молекулярного поля, которое заставляет участок цепи, попавший внутрь кристаллической области, либо полностью распрямиться, либо образовать одну или несколько складок. При этом часть полимерного материала будет втянута в кристаллические области или выброшена в аморфные, причем конкретный результат такого перераспределения определяется параметром *G*. Из участка цепи, попавшего в зону кристаллита, выделяется максимально возможное целое или полуцелое число складок, после чего остаток в виде неполной складки сравнивается с параметром *G* (рис. 1, *б*). Если длина остатка меньше *G*, он выбрасывается в аморфную область, если больше, необходимо для образования полной складки вещество берется из аморфных областей. Отметим, что при формировании складок точки входа и выхода цепи в кристаллите переносятся так, чтобы их проекции на плоскость границы кристаллита совпали с проекцией на эту плоскость центра масс участка цепи.

Поскольку такая перестройка цепи осуществляется во всех кристаллитах, весьма вероятно возникновение «невязок», т. е. длина цепи в прослойке может оказаться меньше расстояния между ее концами. Программа пытается ликвидировать такие «невязки» путем протягивания через кристалллы материала длинных участков цепей из соседних прослоек, если такие имеются (рис. 1, *в*). Этот этап моделирования реализует широко обсуждавшийся механизм перестройки полимерных цепей в конден-

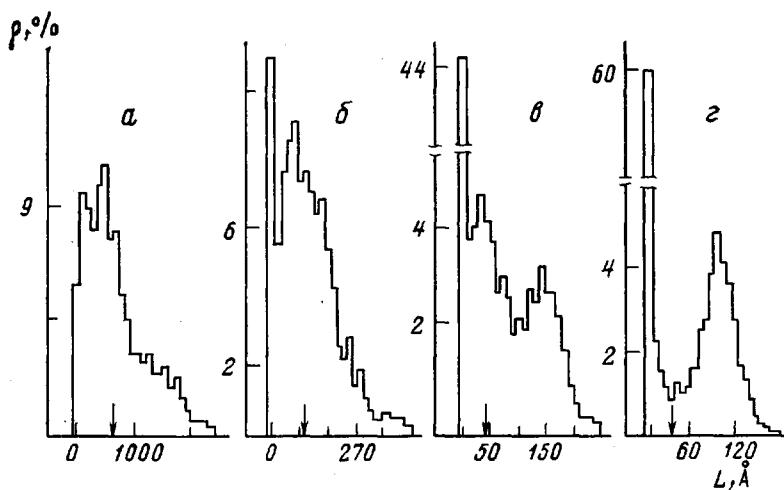


Рис. 2. Гистограммы распределений проходных цепей по длинам при различных ориентациях: $\langle h/l \rangle = 0,035$ (а), 0,38 (б), 0,56 (в) и 0,66 (г). Стрелками отмечена средняя длина цепи M_i .

сированной фазе: миграцию точечных дефектов вдоль цепи (или рептацию). Число кристаллитов m , через которые возможно перетягивание цепи, является вторым параметром модели, регулирующим перетяжку цепи в «траффарете». Этот параметр отражает кинетический характер процесса кристаллизации; чем быстрее протекает кристаллизация, тем меньше должна быть область фибрillы, в которой возможно свободное перераспределение полимерного материала между различными аморфными прослойками и кристаллитами, тем меньше m . В принципе, параметр m может быть связан с величиной разности равновесной температуры плавления и температуры кристаллизации ΔT полимера в данных экспериментальных условиях. На месте ликвидированной в процессе такой перетяжки «невязки» в одной или в нескольких соседних прослойках будут образованы полностью распрямленные цепи. Если «невязку» ликвидировать не удалось, программа начинает выбрасывать в аморфные области складки, образованные из материала аморфных прослоек. При этом после каждого выброса вновь исследуется возможность перетягивания цепи через кристаллиты. После нескольких повторений этих этапов удается непротиворечивым образом завершить перестройку цепи.

Подобная процедура повторяется при постоянных размерах кристаллических и аморфных областей, величине ориентирующего фактора τ и параметров G и m для 100 различных цепей с длиной 35 000 звеньев, что позволяет получить надежную оценку отношения плотностей кристаллитов и аморфных прослоек ρ_k/ρ_a , распределения по длинам проходных цепей и петель в аморфных областях, вероятности образования складок.

В настоящей работе параметр m был выбран равным 7 и во всех расчетах оставался постоянным. Параметр G подбирался таким образом, чтобы получаемое при моделировании отношение плотностей ρ_k/ρ_a соответствовало экспериментальным данным. При изменении ориентирующего фактора τ от 0,01 до 0,3, что соответствует изменению отношения расстояния между концами макромолекулы к ее длине $\langle h/l \rangle$ от 0,035 до 0,38, G увеличивается от 6 до 27 Å. При дальнейшем увеличении τ до 0,8 и $\langle h/l \rangle$ до 0,69 G уменьшается до 14 Å. Если выбрать $m < 7$, то при высоких значениях ориентирующего поля τ и больших $\langle h/l \rangle$ не удается подобрать величину G так, чтобы она соответствовала экспериментальным данным по плотности.

На рис. 2 приведены примеры полученных в работе гистограмм распределения проходных цепей по свободной длине при различных значениях ориентирующего фактора. Обращает на себя внимание большое количество полностью распрямленных цепей даже при невысоких значе-

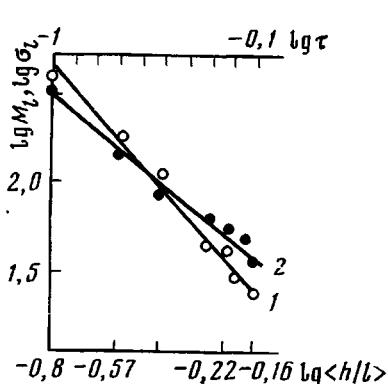


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость логарифмов M_l (1) и σ_l (2) от логарифмов ориентации τ и степени распрямленности $\langle h/l \rangle$

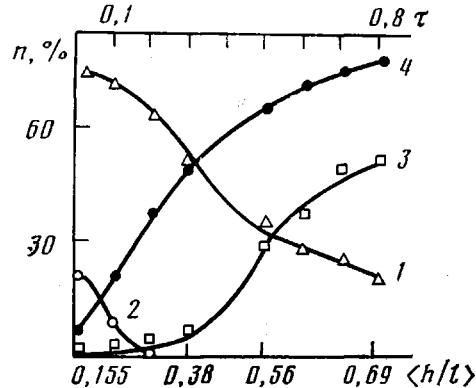


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости доли проходных цепей (4), петель (2), натянутых проходных цепей (3), складок (1) от всех цепей, выходящих в аморфную область, от ориентации τ и степени распрямленности $\langle h/l \rangle$

ниях τ . Этот результат хорошо коррелирует с экспериментальными данными [6], полученными методом ЯМР. При малых τ плотность распределения цепей по длинам $\rho(l)$, как и в работе [11], хорошо описывается гамма-распределением. С увеличением τ при $\langle h/l \rangle \sim 0,38$ на гистограммах отчетливо выделяется второй максимум в области длинных цепей (рис. 2, в), который при $\langle h/l \rangle \sim 0,65$ совершенно подавляется первым. Хотя бимодальные распределения $\rho(l)$ обнаружены экспериментально [15], происхождение второго максимума не вполне ясно, и вид распределения, вероятно, чувствителен к деталям процесса перестройки цепи в рассматриваемой модели.

С увеличением ориентирующего фактора τ средняя свободная длина проходных цепей M_l и их среднеквадратичное отклонение σ_l уменьшаются (рис. 3). Заметим, что в сравнении с моделью, рассмотренной в работе [11], величины M_l и σ_l для соответствующих ориентирующих факторов τ и α [11], определенных по $\langle h/l \rangle$, различны. Для малых ориентаций M_l и σ_l , определенные в данной работе, в ~ 3 раза меньше, чем в работе [11]; для больших ориентаций M_l в 1,5–2 раза меньше, а σ_l вдвое больше, чем в работе [11]. Очевидно, такое относительное увеличение σ_l соответствует появлению второго максимума. Таким образом, кристаллизация цепи резко усиливает влияние ориентирующего молекулярного поля на распределение цепей по длинам в области малых и средних ориентаций.

На рис. 4 приведены зависимости доли проходных цепей, натянутых проходных цепей, регулярных складок и петель в зависимости от τ и $\langle h/l \rangle$. За петлю принимали участок цепи в аморфной прослойке, возвращающийся в тот же кристаллит, из которого он вышел, и имеющий длину не менее 4 звеньев. Петли с такой длиной отождествляются со складками и рассматриваются как элемент размытой границы кристаллита, аналогично работе [9]. Видно, что, хотя при очень малой ориентации петли составляют значительную долю (20%) от всех цепей, выходящих в аморфную область, уже при $\langle h/l \rangle \sim 0,27$ их почти нет. Этот результат качественно соответствует выводу, сделанному в работе [11]. Доля натянутых цепей быстро растет при $\langle h/l \rangle > 0,5$ и при $\langle h/l \rangle \sim 0,6$ составляет $\sim 40\%$ от общего числа цепей в аморфной области. Столь высокий процент натянутых цепей характерен для «мостиковой» модели высокоориентированных полимеров. Доля складок даже при $\langle h/l \rangle = 0,69$ составляет $\sim 20\%$.

Анализ влияния размеров кристаллических d_c и аморфных d_a областей, а также температуры кристаллизации на параметры распределения $\rho(l)$ будет проведен в дальнейшем. Заметим, что рассмотренная модель допускает введение различных модификаций, отражающих особенности фор-

мирования фибриллярной структуры различных полимеров в разных экспериментальных условиях, учет возможности образования незавершенных складок разрывов цепей, влияние энтропийных сил на процесс кристаллизации и т. п. Помимо этого, поскольку численные эксперименты с этой моделью позволяют оценить конформационную энтропию аморфных областей, она может быть использована при создании термодинамической теории фибриллярной структуры, предсказывающей ее основные параметры d_k и d_a .

ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.
2. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. С. 240.
3. Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2495.
4. Жиженков В. В., Егоров Е. А., Куксенко В. С. // Физика твердого тела. 1979. Т. 21. № 7. С. 2184.
5. Егоров Е. А., Zhizhenkov V. V. // J. Polymer Sci. 1984. V. 22. № 1. P. 117.
6. Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Попов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 693.
7. Зайцев М. Г., Стремяков С. А., Егоров Е. А., Жиженков В. В., Разумовская И. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 202.
8. Yoon D. Y., Flory P. J. // Polymer. 1977. V. 18. № 4. P. 509.
9. Guttman G. M., Hoffman J. D., Di Marzio E. A. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1979. № 68. P. 298.
10. Будтов В. П., Терентьева Л. М., Виноградов Е. Л. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 368.
11. Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2394.
12. Герасимов В. И., Смирнов В. Д., Занегин В. Д. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 16. С. 1361.
13. Popli R., Roylance D. // Polymer Engng Sci. 1985. V. 25. № 13. P. 828.
14. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1977. С. 440.
15. Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Ганн Л. А., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1637.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
23.III.1987

COMPUTER SIMULATION OF THE LENGTH DISTRIBUTION OF TIE CHAINS IN AMORPHOUS REGIONS OF AN ORIENTED POLYMER

Varyukhin S. Ye., Yegorov Ye. A., Zaitsev M. G., Zhizhenkov V. V.

Summary

The model of formation of the structure of amorphous regions of an oriented polymer in the course of stretching is proposed taking into account both the random character of macromolecules conformations and the recrystallization effect in the molecular orienting field. The computer simulation was performed and the data about the length distribution and fraction of tie chains, regular folds and loops for various values of the orienting factor were obtained.