

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алифанов О. М. Обратные задачи теплообмена. М., 1988. С. 280.
2. Артюхин Е. А. // Теплофизика высоких температур. 1981. Т. 19. № 5. С. 963.
3. Алифанов О. М., Артюхин Е. А., Румянцев С. В. Экстремальные методы решения некорректных задач. М., 1988. С. 245.
4. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. С. 312.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
по защите металлов от коррозии

Поступила в редакцию
05.09.89

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. С. Е. Варюхин, М. Г. Зайцев

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МОДЕЛИ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА МИКРОСТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ ОБЛАСТЕЙ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

На основе статистической теории строения аморфных областей ориентированных частично кристаллических полимеров, предложенной в предыдущей работе, рассчитаны доли регулярных и рыхлых складок, петель с несоседним расположением точек входа и выхода, проходных цепей и их распределения по длинам в аморфной области в зависимости от ее размера и степени ориентации макромолекул. В расчетах использована свободносочлененная модель цепи с гауссовой и ланжевеновской зависимостями конформационной свободной энергии от степени растяжения. Показано, что основные выводы предыдущей работы, в которой расчеты вели с использованием поворотно-изомерной модели цепи с параметрами ПЭ, сохраняются при использовании более общей свободносочлененной модели. Отмечены различия в структурах аморфной области, предсказываемых этими моделями, связанные с различной формой зависимости конформационной свободной энергии от степени растяжения.

В работе [1] на основе допущения о соответствии микроструктуры аморфных областей ориентированного гибкоцепного полимера локальному минимуму конформационной свободной энергии рассчитаны доли регулярных и рыхлых складок, петель, проходных цепей и их распределения по длинам в аморфной области в зависимости от ее размера и степени ориентации. Макромолекулу моделировали поворотно-изомерной цепью с взаимозависимыми трехкратными потенциалами с параметрами ПЭ [2]. Для расчета конформационной свободной энергии цепей при различных ограничениях (концы цепи закреплены в узлах решетки, на плоскости либо на двух параллельных плоскостях) использовали аппроксимации, предложенные в работах [3, 4]. Цель настоящей работы — установить, какие из полученных в работе [1] результатов являются общими, не зависящими от конкретных особенностей модели полимерной цепи, а какие, напротив, ими определяются.

В данной работе конформационную свободную энергию цепей рассчитывали в гауссовом (1) и ланжевеновском (2) приближениях [2]

$$F_g = -RT \ln \left[(4\pi)^N \left(\frac{3}{2\pi N l_0^2} \right)^{\frac{N}{2}} \exp \left(-\frac{3}{2} \frac{r^2}{N l_0^2} \right) \right] \quad (1)$$

$$F_L = -RTN \left\{ \ln(4\pi l_0^2) + \ln \left[\frac{\operatorname{sh} \left(L^* \left(\frac{r}{N l_0} \right) \right)}{L^* \left(\frac{r}{N l_0} \right)} \right] - \frac{r}{N l_0} L^* \left(\frac{r}{N l_0} \right) \right\}. \quad (2)$$

где N – количество сегментов цепи; r – расстояние между концами; l_0 – длина сегмента свободносочлененной цепи; $L^*(x)$ – обратная ланжевеновская функция; T – температура. Сопоставление этих выражений с результатами расчета конформационной свободной энергии $F(N, r)$ для цепей различных полимеров в интервале растяжений r/l от 0 до 1 проведено в работе [4]. Здесь укажем только, что и абсолютные значения энергии $F(N, r)$ свободносочлененных цепей при $r=0$ и ход зависимости свободной энергии от растяжения (уравнения (1), (2)) при $r/Nl_0 \geq 0,3$ значительно отличаются от рассчитанных в работах [3, 4] для нескольких полимеров.

Для учета ограничивающего влияния поверхностей кристаллитов необходимо из конформационной статистической суммы цепи, закрепленной в двух узлах, исключить вклад конформаций цепи, в которых часть сегментов попадает в область пространства, занятую кристаллитами. Для длинных петель такой учет можно провести в решеточной модели [5], в результате чего конформационная статистическая сумма цепи с закрепленными концами умножается на поправочный коэффициент $\sim 6/N$. При малых N решеточная модель дает нереалистичные результаты, однако для них можно провести непосредственный расчет. Для петли из двух сегментов коэффициент точно равен $1/2$. Грубые оценки показывают, что для петель из $N=3, 4$ и 5 сегментов этот коэффициент также близок к $1/N$. Для сшивки этих зависимостей предположили, что в интервале $5 \leq N \leq 30$ сегментов поправочный коэффициент остается постоянным. Наиболее короткая петля – регулярная складка – содержит 1 сегмент. Ее свободная энергия принята равной нулю.

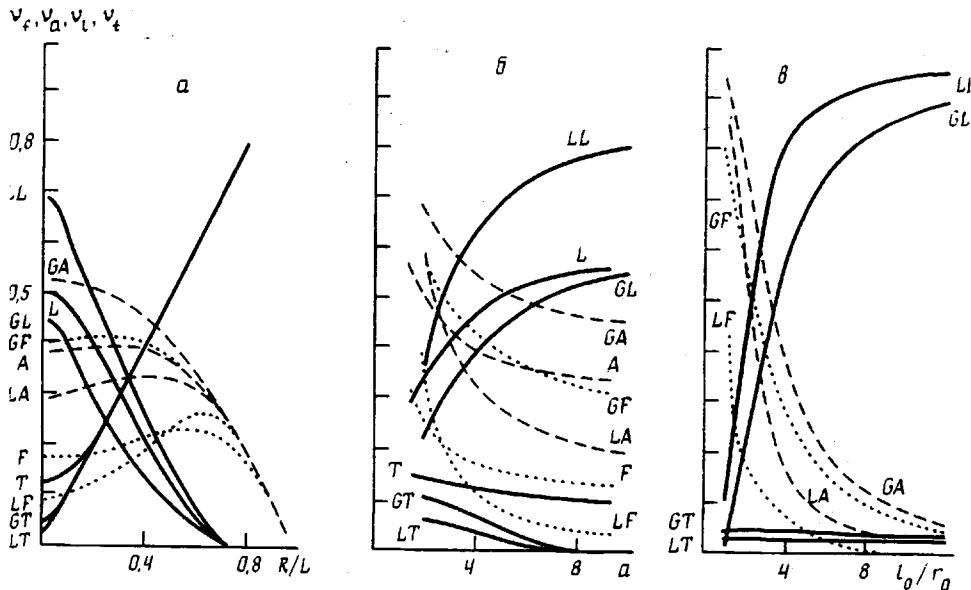
Влияние ограничивающих поверхностей на конформационную свободную энергию проходных цепей, как показывают результаты работ [3, 4], заметно лишь в том случае, если расстояние между плоскостями меньше размеров статистического клубка. Однако, согласно результатам работы [1], такие длинные цепи встречаются редко, поэтому для свободной энергии проходных цепей приняли выражения (1) и (2) без поправок.

Расчет долей регулярных и рыхлых складок, петель со случайным расположением точек входа и выхода из кристаллита, проходных цепей и их распределений по длинам проводили в одномолекулярном приближении путем минимизации свободной конформационной энергии макромолекулы, закристаллизованной в периодической структуре из чередующихся кристаллических и аморфных зон. Расстояние между концами макромолекулы вдоль оси ориентации фиксировано. Использованы формулы, полученные в работе [1].

Длину аморфной области измеряли в единицах длины сегмента l_0 . Она менялась от $2l_0$ до $10l_0$ при степенях растяжения R/L от 0 до 0,9 (L – длина макромолекулы, R – расстояние между ее концами вдоль оси ориентации). Для плотностей аморфной области ρ_a и кристаллита ρ_c принято соотношение $\rho_a/\rho_c=1$. Среднее расстояние между кристаллическими стеблями выбрано равным $r_0=l_0/3$, что приблизительно соответствует ситуации в ПЭ ($l_0=12,68$ Å, $r_0=4,28$ Å).

Будем называть моделью 1 поворотно-изомерную цепь с взаимозависимыми трехкратными потенциалами с параметрами ПЭ, использованную в работе [1], моделью 2 – гауссову цепь (1) и моделью 3 – ланжевеновскую цепь (2).

На рисунке, *a* показаны зависимости долей регулярных складок v_f (петли длиной 1 сегмент), рыхлых складок v_a (петли произвольной длины, соединяющие соседние кристаллические стебли), петель с несоседними (случайным) расположением точек входа и выхода v_i и проходных цепей v_p от степени растяжения R/L для различных моделей цепи. Легко видеть, что приведенные зависимости для всех трех моделей подобны, хотя и имеются определенные количественные различия.



Зависимости долей регулярных складок v_f (F , GF , LF), рыхлых складок v_a (A , GA , LA), петель с несоседним расположением точек входа и выхода v_l (L , GL , LL) и проходных цепей v_t (T , GT , LT) для моделей 1, 2 и 3 соответственно от степени растяжения R/L (a) (длина аморфной области $5l_0$), длины аморфной области a (b) (ориентация $R/L=0$) и от жесткости цепи l_0/r_0 (c) (длина аморфной области $a=5l_0$, ориентация $R/L=0$)

На рисунке, б предstawлены зависимости v_f , v_a , v_l и v_t от длины аморфной области a при фиксированной ориентации $R/l=0$ для указанных трех моделей. Здесь можно отметить значительное изменение доли проходных цепей v_t с ростом a для моделей 2 и 3, в то время как в модели 1 v_t слабо зависит от длины аморфной области. Для аморфной области длиной $8l_0$ ($\sim 100 \text{ \AA}$) модель 1 предсказывает существенно большую долю v_t ($\sim 10\text{--}11\%$), чем модели 2 и 3 ($<1\%$). Средние длины и дисперсии распределений по длинам проходных цепей, рассчитанные для моделей 2 и 3, близки к полученным в работе [1] для модели 1.

Как видно из рисунка, б, доли складок и петель, предсказываемые в моделях 2 и 3, значительно отличаются друг от друга: доли регулярных складок v_f (для $a \sim 100 \text{ \AA}$) равны 5 и 33% соответственно, доли рыхлых складок $v_a=22$ и 47%, доли петель с несоседними входом и выходом $v_l=78$ и 53%. Расчеты в модели 1 дают величины $v_f=14\%$, $v_a=35\%$ и $v_l=55\%$, одинаково отличающиеся от результатов, предсказываемых в двух остальных моделях. Тем не менее все три модели приводят к долям v_a и v_l , не соответствующим ни модели «распределительного щита» Флори [6], ни модели «регулярного складывания» [7] для строения поверхности кристаллита.

Средняя длина всех петель в модели 2 и 3 в ~ 2 раза больше, чем в модели 1.

Отмеченные различия определяются двумя факторами: разной формой зависимости относительной конформационной свободной энергии от степени растяжения; разным определением понятия регулярной складки и несовпадающими конформационными свободными энергиями регулярных складок. В работе [1] регулярные складки – цепи длиной 6–8 CH_2 -звеньев, в моделях 2 и 3 – длиной в один сегмент, свободные энергии складок относительно энергии бесконечной цепи составляют (при 413 К) в работе [1] ~ 2800 , а в моделях 2 и 3 $\sim 8700 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{складок})$.

Так как длинных и слабо растянутых цепей в аморфной области всегда чрезвычайно мало (средняя длина цепи равна $\sim 0.85a$ [1]), в расче-

такх структуры аморфных областей не проявляется совпадение в пределе бесконечно длинных цепей гауссового (1) и ланжевеновского (2) приближений и аппроксимации из работы [3] для конформационной энергии цепей.

Мы рассмотрели также зависимости v_f , v_a , v_i и v_t от жесткости цепей. Увеличение жесткости в цепи означает увеличение длины ее сегмента. Однако, поскольку l_0 принята в расчетах за единицу измерения, увеличение жесткости означает при прочих равных условиях уменьшение всех других размеров задачи, а именно длины аморфной области и расстояния между стеблями. Фактически жесткость цепи меняли, варьируя расстояние между стеблями кристаллита r_0 , измеряемое в долях l_0 . Для самых гибких цепей $r_0=l_0$, для самых жестких $r_0=l_0/12$. Таким образом, мера жесткости l_0/r_0 . Результаты расчетов показывают, что при фиксированных значениях R/L и a/l_0 доля проходных цепей от жесткости не зависит (рисунок, в). При этом доля петель v_i с ростом жесткости резко увеличивается за счет регулярных и рыхлых складок.

Таким образом, выводы работы [1] о линейном нарастании доли проходных цепей со степенью растяжения R/L , о слабой с максимумом в области высоких степеней растяжения зависимости доли регулярных и рыхлых складок от R/L и резком уменьшении доли петель с растяжением подтверждаются и в моделях 2 и 3. Различия в моделях приводят к изменению относительных долей складок, петель и проходных цепей и к изменению соотношения между долями петель.

Авторы благодарят Т. М. Бирштейн за дискуссии, стимулировавшие постановку задачи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев М. Г., Варюхин С. Е. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1044.
2. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1971. 420 с.
3. Варюхин С. Е., Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1858.
4. Варюхин С. Е., Зайцев М. Г. М., 1988. 24 с.—Деп. в ВИНТИ 11.04.89, № 2355-B89.
5. Chandrasekhar S. // Rev. Mod. Phys. 1943. V. 15. № 1. P. 1.
6. Yoon D. Y., Flory P. J. // Polymer. 1977. V. 18. № 5. P. 509.
7. Guttman C. M., Hoffman J. D., DiMarzio E. A. // Faraday Disc. Chem. Soc., 1979. № 68. P. 297.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
16.09.89