

3. Helfand E. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 4. P. 552.
4. Helfand E., Wasserman Z. R. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 6. P. 879; 1978. V. 11. № 5. P. 961; 1980. V. 13. № 4. P. 994.
5. Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. Конформации макромолекул, связанных с поверхностями раздела. Препринт НЦБИ АН СССР Т-06622. Пущино, 1983.
6. Семенов А. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.
7. Leibler L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 12. P. 1602.
8. Ергизимович И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1942, 1950.
9. de la Cruz M. O., Sanchez I. C. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 12. P. 2501.
10. Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 387.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов

Поступила в редакцию
04.12.89

УДК 541.64 : 539.199

© 1990 г. Б. Н. Клюшник, И. Ю. Факторович, С. А. Баранова

РАСЧЕТ НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ ПО ОРИЕНТАЦИИ

Ориентационные распределения полимерных цепей, полученные путем максимизации ориентационной энтропии, являются хорошей аппроксимацией действительных распределений. Последние были непосредственно получены в численном эксперименте Монте-Карло при моделировании одноосной аффинной деформации полимерной сетки. Процедура применима к равновесным и некоторым неравновесным процессам и наиболее полезна при исследованиях аморфных полимеров, когда экспериментальная информация об ориентации ограничена значениями низших моментов. Рассчитанные по величине ИК-дихроизма наиболее вероятные распределения цепей по ориентации в аморфной компоненте ПЭТФ-волокон хорошо отражают температурную и деформационную зависимость ориентации.

Полное статистическое описание ориентации скелета макромолекулярных цепей, как и любых других структурных элементов полимера в блоке, содержится в соответствующей функции плотности ориентационного распределения. Экспериментальное изучение этой функции возможно дифракционными методами лишь для закристаллизованных полимеров [1, 2]. Несмотря на возобновившиеся в последнее время усилия [3, 4], нахождение ориентационного распределения в аморфных и двухфазных полимерах остается в общем случае нерешенной задачей. Все остальные методы, как известно, дают лишь ограниченную информацию об исследуемых распределениях, а именно значения некоторого числа низших ориентационных моментов. Максимальный порядок момента определяется рангом тензора, описывающего данный эксперимент.

В рассматриваемом далее случае одноосной ориентации, когда единственным аргументом функции распределения является угол θ между осью структурного элемента и направлением ориентации, а моментами являются средние значения полиномов Лежандра $\langle P_2(\cos \theta) \rangle, \dots, \langle P_r(\cos \theta) \rangle$, наибольшее полученное значение $r=6$ [5]. Величины $\langle P_s(\cos \theta) \rangle$ в работе [5] получены из измерений формы широких линий в спектре ЯМР. Чаще, однако, используют методы, дающие $r=2$ (двулучепреломление, ИК-дихроизм) и $r=4$ (поляризованныя люминесценция, бриллюэновское рассеяние).

Таким образом, встает вопрос об описании ориентации в аморфных полимерах при неполных данных эксперимента. В случае равновесных процессов естественно пытаться строить по заданным величинам моментов $\langle P_2(\cos \theta) \rangle, \dots, \langle P_r(\cos \theta) \rangle$ функции распределения, характеризующиеся максимальной ориентационной энтропией. По отмеченным выше при-

чинам сравнивать полученные таким образом функции с действительными при анализе экспериментальных данных невозможно. Рассчитанные ранее [6] ориентационные функции распределения предоставляют такую возможность. В численном эксперименте [6] исследовали ориентацию межузловых цепей одноосно аффинно деформируемой полимерной сетки.

Используя обозначения работы [6], выразим ориентационную энтропию через функцию распределения $N(\theta)$

$$S = -k2\pi \int_0^\pi N(\theta) \ln N(\theta) \sin \theta d\theta \quad (1)$$

и воспользуемся теоремой [7], из утверждения которой следует, что если на $N(\theta)$ наложены ограничения

$$\int_0^\pi P_l(\cos \theta) N(\theta) \sin \theta d\theta = G_l \quad (l=0, 1, 2, \dots), \quad (2)$$

где G_l — заданные постоянные, то максимум энтропии достигается на распределении (так называемом наиболее вероятном распределении) с плотностью

$$N^{mp}(\theta) = \exp [\alpha_0 + \alpha_1 P_1(\cos \theta) + \alpha_2 P_2(\cos \theta) + \dots] \quad (3)$$

(и только на нем), если существуют такие α_l , что плотность $N^{mp}(\theta)$ удовлетворяет условиям (2). Уравнения (1)–(3) приводятся к соответствующим выражениям в работе [7] заменой переменных $Z = \cos \theta$. Условия (2) выполняются в нашем случае естественным образом, так как по определению моментов $G_l = \frac{1}{2\pi} \langle P_l \rangle$, а $\langle P_l \rangle$ — измеримые величины ($l=0, 2, 4, \dots$).

В случае бесконечной последовательности G_l в выражении (2) $N^{mp}(\theta) = N(\theta)$. Если же она ограничена членом r (соответствующую функцию распределения (3) обозначим $N_r^{mp}(\theta)$), то и в этом случае набор G_0, \dots, G_r однозначно определяет $N_r^{mp}(\theta)$ как функцию, аппроксимирующую $N(\theta)$ и максимизирующую ориентационную энтропию в условиях (2) [7].

Физический смысл такого распределения состоит в том, что данное макроскопическое состояние, описываемое совокупностью измененных моментов $\langle P_l \rangle$ ($l=0, 2, \dots, r$), реализуется максимальным возможным числом микросостояний — различных значений θ . По сравнению с другими возможными функциями плотности, также удовлетворяющими условиям (2), функция $N_r^{mp}(\theta)$ отличается максимальной «гладкостью» и «растянутостью» вдоль оси θ .

Естественно, что построение наиболее вероятных распределений оправдано для равновесных процессов. Однако эту же процедуру можно использовать и в случае некоторых неравновесных процессов в термодинамически открытых системах (характеризующихся некоторой неравновесной функцией распределения $\tilde{N}(\theta)$). Достаточное для этого условие (как показано Мидом [8]) — убывание со временем функционала свободной энергии $\delta F(\tilde{N}(\theta)) \leq 0$.

Практически задача построения наиболее вероятной функции сводится к отысканию коэффициентов $\alpha_0, \dots, \alpha_r$ в уравнении (3), обеспечивающих одновременное выполнение условий

$$\int_0^\pi P_l(\cos \theta) N_r^{mp}(\theta) \sin \theta d\theta = \frac{1}{2\pi} \langle P_l \rangle \quad (l=0, 2, \dots, r). \quad (4)$$

Для случая $r=2$ из уравнений (4) и (3) нетрудно получить

$$\frac{\int_0^\pi P_2(\cos \theta) \exp[\alpha_2 P_2(\cos \theta)] \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp[\alpha_2 P_2(\cos \theta)] \sin \theta d\theta} = \langle P_2 \rangle \quad (5)$$

и

$$\alpha_0 = -\ln \left[2\pi \int_0^\pi \exp[\alpha_2 P_2(\cos \theta)] \sin \theta d\theta \right] \quad (6)$$

Численное решение уравнения (5) дает по заданному значению второго момента $\langle P_2 \rangle$ величину α_2 , а α_0 по определенному α_2 находится из уравнения (6). Ниже приводится график (рис. 1) для нахождения α_0 и α_2 по заданному $\langle P_2 \rangle$, построенный в результате численного решения уравнений (5) и (6). Приведенная графическая зависимость имеет практическое значение: найденные по ней коэффициенты α_0 и α_2 дают возможность сразу же рассчитать наиболее вероятное распределение по формуле

$$N_{2^{mp}}(\theta) = \exp \left[\alpha_0 + \frac{\alpha_2}{9} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \quad (7)$$

В качестве результата использования описанной процедуры приведем графики (рис. 2), на которых вместе с функцией ориентационного распределения, найденной в компьютерном эксперименте [6], приводятся восстановленные функции $N_{2^{mp}}(\theta)$ и частичные суммы ряда разложения $N(\theta)$ по полиномам Лежандра

$$S_2(\theta) = \frac{1}{4\pi} [1 + 5 \langle P_2 \rangle P_2(\cos \theta)]$$

Бидно, что $N_{2^{mp}}(\theta)$ значительно лучше аппроксимирует истинную функцию распределения по сравнению с соответствующей частичной суммой. При использовании одних и тех же экспериментальных данных метод восстановления дает более достоверную информацию об ориентационном распределении. Этот вывод справедлив и для других значений кратности деформации λ [6]. Эти результаты хорошо согласуются с данными Бауэра [9], полученными при восстановлении ориентационных функций распределения кристаллических областей в вытянутых пленках ПЭ на основании анализа их рентгенограмм [10] и широких линий в спектрах протонного резонанса [5]. Существенное отличие, однако, состоит в том, что используемые нами «эталонные» функции распределения $N(\theta)$, во-первых, моделируют ориентацию аморфных областей и, во-вторых, являются точными в том смысле, что они не связаны с предположениями, которые приходится делать при расчете по данным экспериментов [5, 9, 10].

Особенностью аппроксимирующего распределения $N_{2^{mp}}(\theta)$ является то, что оно всегда унимодально (имеет единственный локальный максимум). Это следует из вида функции (7): в показателе экспоненты стоит монотонная на отрезке $[0, \pi]$ функция. Поэтому для того чтобы достичь детальной аппроксимации с помощью $N_{r^{mp}}(\theta)$ в случае полимодальных распределений (а такие распределения при одноосной деформации известны [4, 9]), необходимо использовать достаточно большое число г' моментов ориентации $\langle P_i \rangle$.

В то же время наиболее вероятные распределения с $r=2$ в первом приближении позволяют охарактеризовать ориентационную анизотропию

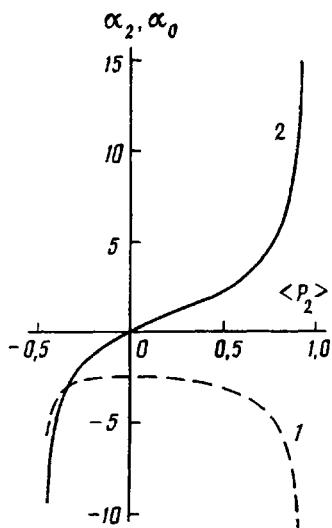


Рис. 1

Рис. 1. Коэффициенты α_0 (1) и α_2 (2) для расчета $N_2^{mp}(\theta)$

Рис. 2. Аппроксимация действительного распределения (1) наиболее вероятным распределением $N_2^{mp}(\theta)$ (2) и частичной суммой $S_2(\theta)$ (3). Кратность аффинной деформации $\lambda=0,6$ (а), 2,0 (б) и 4,0 (в)

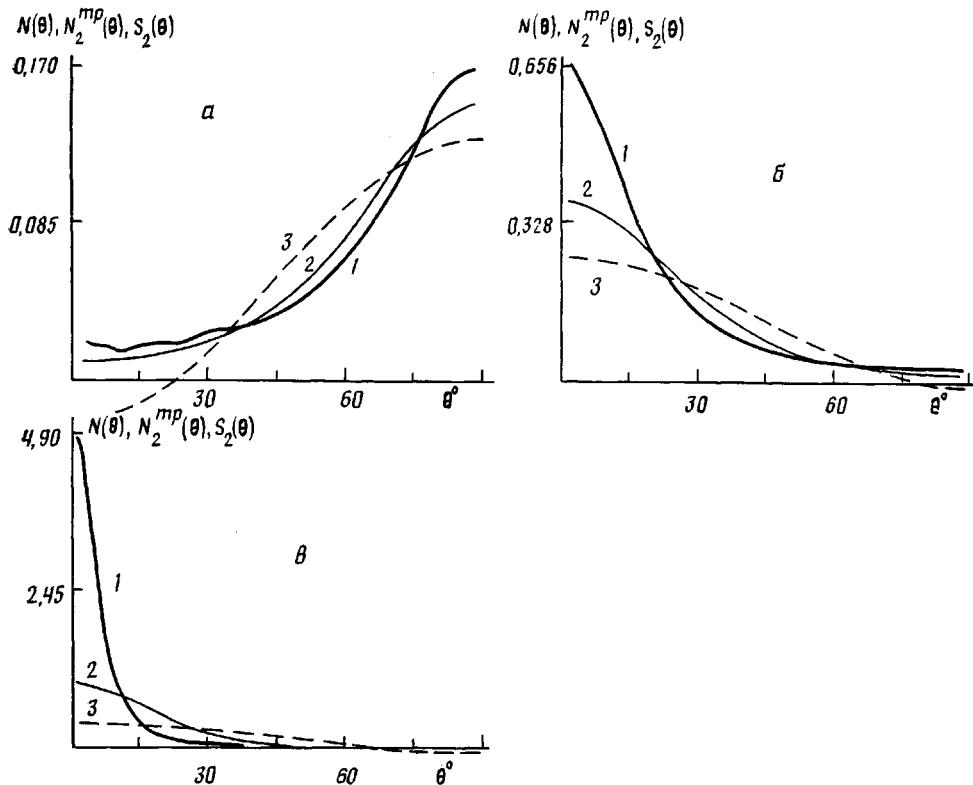


Рис. 2

и достаточно чувствительны к экспериментальным параметрам деформации. Нами исследованы вытянутые в воде до различных кратностей λ мононити ПЭТФ ($M_n=2,5 \cdot 10^6$). Рассмотрим результаты, полученные при обработке экспериментально измеренных величин ИК-дихроичного отношения компоненты 876 см^{-1} из разрешенной полосы 873 см^{-1} . Колебательная полоса 876 см^{-1} интересна тем, что по ее дихроичному отношению можно измерять среднюю молекулярную ориентацию в неупорядо-

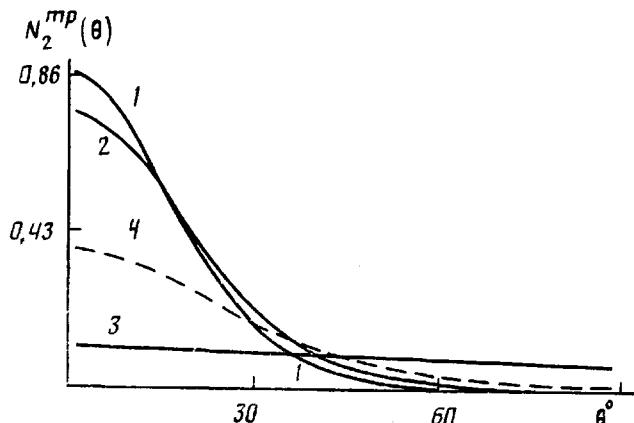


Рис. 3. Наиболее вероятные ориентационные распределения цепей в аморфных участках вытянутых ПЭТФ-нитей. $\lambda = 4,5$ (1); 3,5 (2, 4); 1,5 (3). Температура вытяжки 65 (1–3) и 95° (4)

ченных (аморфных) областях полимера [11, 12]. В работе [11] приведены данные о методике приготовления образцов, регистрации и обработке спектров. Полученные при измерении дихроичного отношения значения $\langle P_2 \rangle$ использовали в описанной выше процедуре. Результат, представленный на рис. 3, свидетельствует о достаточной чувствительности функции $N_2^{mp}(\theta)$ к кратности вытягивания и температуре при одной и той же кратности (кривые 2, 4). На основании данных о молекулярной ориентации ПЭТФ-пленок [4] можно считать, что функция $N_2^{mp}(\theta)$ удовлетворительно отражает истинное ориентационное распределение в области деформации $\lambda \leq 3,5$. Для больших значений λ необходимо измерять $\langle P_4 \rangle$ и строить функцию следующего порядка $N_4^{mp}(\theta)$.

Интересно отметить, что, хотя при построении $N_2^{mp}(\theta)$ четвертый и последующие моменты не используются, т. е. в ряду (3) они полагаются равными нулю, найденные усреднением с этой функцией распределения $N_2^{mp}(\theta)$ их наиболее вероятные значения

$$\langle P_l^{mp}(\cos \theta) \rangle = 2\pi \int_0^\pi P_l(\cos \theta) N_2^{mp}(\theta) \sin \theta d\theta, \quad (8)$$

$l=4, 6, \dots$, оказываются отличными от нуля и имеют разумные значения. В качестве примера ниже проведено сопоставление действительных и рассчитанных по уравнению (8) наиболее вероятных значений четвертого ориентационного момента в зависимости от кратности аффинной деформации.

λ	0,4	1,0	1,5	2,5	5,0	10,0
$\langle P_4 \rangle$	0,203	0,001	0,075	0,324	0,676	0,870
$\langle P_4^{mp} \rangle$	0,079	0,0	0,025	0,092	0,244	0,454

Зависимости $\langle P_l \rangle = f(\lambda)$ аналогичны для высших моментов (вплоть до $l=14$ [6]), причем всегда $\langle P_l^{mp} \rangle < \langle P_l \rangle$.

Таким образом, процедуру построения ориентационных распределений можно рекомендовать для практического использования. Она применима к двусосной [13] и изменяющейся со временем [14] ориентации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roe R.-J., Krigbaum W. R. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 9. P. 2608.
2. Seraf R. F. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 9. P. 2382.
3. Pick M., Lovell R., Windle H. // Polymer. 1980. V. 21. № 9. P. 1017.
4. Biangardi H. J. // Makromolek. Chem. 1982. B. 183. № 7. S. 1785.
5. McBrierty V. J., McDonald I. R., Ward I. M. // J. Phys. D. 1971. V. 4. № 1. P. 88.
6. Клюшник Б. Н., Факторович И. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 490.
7. Каган А. М., Линник Ю. В., Rao C. P. Характеризационные задачи математической статистики. М., 1972. С. 562.
8. Mead C. A. // Advances Chem. Phys. 1982. V. 51. P. 113.
9. Bower D. I. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 1. P. 93.
10. Gupta V. B., Ward I. M. // J. Macromolec. Sci. B. 1970. V. 4. № 2. P. 453.
11. Баранова С. А., Грибанов С. А., Клюшник Б. Н., Пахомов П. М., Геллер В. Э. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 290.
12. Hutchinson I. J., Ward I. M., Willis H. A., Zichy V. // Polymer. 1980. V. 21. № 1. P. 55.
13. Bower D. I. // Polymer. 1982. V. 23. № 9. P. 1251.
14. Pasterny K., Gendor S., Grubski Z. // Acta phys. polon. A. 1986. V. 69. № 2. P. 311.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию
11.12.89

УДК 541.64 : 547.313.3

© 1990 г. А. М. Аладышев, Ю. А. Гаврилов, Ю. М. Товмасян

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ И РОСТА ЧАСТИЦ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА В МАССЕ

Методом электронной микроскопии изучены особенности формирования и роста частиц ПП, полученных в присутствии микросферического $TiCl_3$ в сочетании с $AlEt_2Cl$ и $AlEt_3$ при полимеризации пропилена в массе. Для исследованных катализитических систем анализ закономерностей роста частиц позволил установить различия в механизме роста, морфологии и плотности полимерных частиц. На основании полученных экспериментальных результатов сделан вывод о том, что наблюдающиеся отличия в морфологии и плотности частиц ПП можно объяснить влиянием на них образующегося в ходе синтеза атактического ПП.

Одними из важных технологических характеристик ПП являются его гранулометрический состав и плотность полимерных частиц. Для более эффективного регулирования указанных характеристик необходимо детальное изучение закономерностей формирования и роста полимерных частиц как на ранних стадиях полимеризации, так и в условиях более глубоких превращений. Известно [1, 2], что образующиеся в ходе полимеризации пропилена полимерные частицы имеют сложную морфологию, которая определяется структурой и дисперсностью катализатора. Кроме этого, определенное влияние на морфологию, размер и плотность полимерных частиц могут оказывать такие явления как агломерация и дезагрегация частиц катализатора и полимера, условия проведения полимеризации, скорость полимеризации, а также температурный режим на поверхности катализатора [2, 3].

В связи с этим представляется интересной оценка плотности частиц ПП, полученных с использованием микросферического $TiCl_3$ и различных алюминийорганических соединений (АОС), на основе данных по исследованию особенностей их морфологии.

Полимеризацию пропилена проводили на установке в режиме циклического