

УДК 541.64:539.2

© 1991 г. С. Е. Варюхин, М. Г. Зайцев

УЧЕТ ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ АМОРФНЫХ ОБЛАСТЕЙ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Методом Монте-Карло строится ансамбль субцепей, моделирующих аморфную область ориентированного ПЭ, в соответствии со статистическим распределением, ранее полученным авторами, и исследуется распределение локальной плотности по толщине аморфной области. Анализируются причины, обусловливающие аномалии плотности в тонком слое вблизи поверхности кристаллита. Аномалия исчезает, если ввести в теорию требование об ограничении конформационной свободы длинных проходных цепей и петель в этом слое.

В работе [1] предложена статистическая теория строения аморфных областей частично кристаллических ориентированных полимеров, позволяющая рассчитать доли и распределения по длинам проходных цепей, петель, регулярных и рыхлых складок на основе минимизации конформационной свободной энергии всех субцепей аморфной области при заданных геометрических параметрах фибрillярной структуры, степени распрямления макромолекул и отношении плотностей аморфной области и кристаллита. Учет правильной величины средней плотности аморфной области является необходимым условием получения реалистических статистических распределений в работах [1, 2].

Отсутствие контроля за средней плотностью аморфной области в предыдущих работах [3, 4] приводит к резкой температурной зависимости характеристик статистических распределений субцепей, в частности их средней длины. Несложно оценить, что полученные в этих работах распределения проходных цепей и петель по длинам соответствуют средней плотности аморфной области, в 1,5–3 раза превышающей плотность кристаллита.

Однако использованное в работах [1, 2] условие на среднюю плотность аморфной области не гарантирует постоянства локальной плотности, т. е. отсутствие слоев с плотностью существенно выше, или ниже средней. Анализ литературных данных [5–8] показывает, что использование предположения о том, что каждая субцепь в аморфной области реализует доступные ей конформации, независимо от других субцепей может приводить к избытку плотности в межфазном слое. В работе [1] было принято данное предположение, в связи с чем необходимо исследовать профиль локальной плотности, соответствующий полученным в этой работе статистическим распределениям.

Задачей настоящей работы является моделирование на ЭВМ методом Монте-Карло субцепей ПЭ в аморфной области, ограниченной параллельными плоскостями – поверхностями кристаллитов, в соответствии со статистическими распределениями, полученными в работе [1], и расчет профиля локальной плотности по толщине аморфной области. В случае, если профиль плотности имеет те или иные аномалии, необходимо модифицировать предложенную в работе [1] статистическую теорию с целью их устранения.

В работе [1] для свободной энергии проходных цепей и петель (с учетом ограничивающего действия плоскостей – поверхностей кристаллитов) использовали аппроксимации, полученные в работе [9]. Точность

этих аппроксимаций уменьшается, для очень коротких субцепей. Поэтому в работе [1] для петель длиной в 6–8 звеньев CH_2 конформационную свободную энергию рассчитывали путем прямого перебора всех их возможных конформаций на алмазной решетке. Эти кратчайшие субцепи называли регулярными складками, если их точки входа – выхода в кристаллит являлись ближайшими соседями. Однако, как показывают теоретические расчеты [10–12] и экспериментальные исследования [13], кристаллические стебли в складчатом кристалле ПЭ с регулярной поверхностью соединены с петлями в 5 звеньев CH_2 . В связи с этим, в отличие от работы [1], ниже за кратчайшую петлю (регулярную складку) приняли субцепь длиной в пять звеньев. Кроме того, для более аккуратного моделирования структуры межфазного слоя вклад в конформационную свободную энергию и вклад в локальную плотность от коротких петель длиной от 5 до 12 звеньев рассчитывали прямым перебором всех возможных конформаций этих субцепей на алмазной решетке. При этом рассматривались лишь такие конформации, у которых расстояние между концами субцепей отличалось от расстояния между кристаллическими стеблями в решетке реального ПЭ не более чем на 0,25 Å. Такая модификация расчета не привела к сколько-нибудь существенным изменениям долей различных субцепей, их распределений по длинам и их зависимости от степени растяжения макромолекул по сравнению с результатами работы [1].

Для расчета вклада в локальную плотность субцепей с длиной $l \geq 13$ звеньев их конформации в аморфной прослойке моделировали на ЭВМ цепью случайных несимметричных блужданий на алмазной решетке между поглощающими стенками – гранями кристаллитов, аналогично работе [14]. Если цепь случайных блужданий заканчивается на той же стенке, откуда она началась – имеем петлю, если на противоположной – проходную цепь. Вероятности различных направлений шагов на решетке вычисляем по формулам

$$p = \exp\left(-\frac{E_l}{RT}\right) \exp(\alpha(z\delta)), \quad (1)$$

где E_l – энергия различных конформеров цепи ПЭ в соответствии с работой [15], z – задает направление оси ориентации, а α – фактор, отражающий асимметрию блужданий. Выбор величины α зависит от степени растяжения макромолекул ПЭ и диктуется следующими соображениями. Вероятность встретить в аморфной прослойке ту или иную субцепь $\rho(n, r, l)$ должна определяться формулами (16)–(22) работы [1]. Переменные n , r и l означают соответственно тип субцепи, вектор расстояния между точками входа – выхода субцепи на поверхности кристаллита и ее длину. По терминологии работы [1] субцепи с $n=1, 2$ – петли, а с $n=3, 4$ – проходные цепи, причем, доля всех петель

$$\nu_L = \sum_{r, l} (\rho(1, r, l) + \rho(2, r, l)),$$

а доля всех проходных

$$\nu_T = \sum_{r, l} (\rho(3, r, l) + \rho(4, r, l))$$

Пусть $\Delta d(x; n, r, l)$ – вклад в локальную плотность субцепи в состоянии $\{n, r, l\}$, усредненный по всем возможным ее конформациям, x – расстояние от поверхности кристаллита. Тогда искомая локальная плотность, очевидно, равна

$$d(x) = \sum_{n, r, l} \Delta d(x; n, r, l) \rho(n, r, l) \quad (2)$$

Понятно, что моделируя субцепь симметричными или несимметричными случайными блужданиями, получим статистическое распределение $\rho_w(n, r, l)$, отличное от $\rho(n, r, l)$, вытекающее из теории [1]. Если ком-

пьютерный эксперимент дает, что суммарный вклад в локальную плотность всех построенных субцепей в состоянии, близком к $\{n, \mathbf{r}, l\}$, равен $d_w(x; n, \mathbf{r}, l)$, то локальную плотность в соответствии с теорией [1] следует оценить по формуле

$$d(x) \approx \sum_{n, \mathbf{r}, l} d_w(x; n, \mathbf{r}, l) \frac{\rho(n, \mathbf{r}, l)}{\rho_w(n, \mathbf{r}, l)} \quad (3)$$

Для уменьшения дисперсии этой оценки (а, следовательно, для уменьшения требуемой статистики) нужно, очевидно, выбрать фактор асимметрии блужданий α , так, чтобы $\rho_w(n, \mathbf{r}, l)$ было возможно ближе к $\rho(n, \mathbf{r}, l)$. Для коротких петель с длиной $5 \leq l \leq 12$ величину $d_w(x; n, \mathbf{r}, l)$ рассчитывали путем перебора на ЭВМ всех возможных конформаций.

Практически для оценки профиля локальной плотности прослойку толщиной $a=100 \text{ \AA}$ разбивали на 20 слоев. Статистические распределения, $\rho(n, \mathbf{r}, l)$ и $\rho_w(n, \mathbf{r}, l)$ осесимметричны относительно \mathbf{r} [1]. Поэтому \mathbf{r} можно заменить на $|\mathbf{r}|$ и оценивать $\rho_w(n, \mathbf{r}, l)$ с помощью двумерных гистограмм отдельно для петель $\rho_w^x(\mathbf{r}, l)$ и проходных цепей $\rho_w^y(\mathbf{r}, l)$. Величины разрядов гистограмм $\Delta r \Delta l$ набирали так, чтобы в каждом было не менее ~ 10 субцепей. Всего для получения одного профиля плотности моделировали $\sim 10^5$ различных субцепей. Профили локальной плотности $d(x)$ рассчитывали для различных степеней растяжения макромолекул, кристаллизующихся в микрофибрillлярной структуре. В теории [1] эта степень растяжения характеризуется отношением R/L (L — характеристическая длина макромолекулы, R — расстояние между ее концами). В наших расчетах $0,01 < R/L < 0,7$. Среднюю плотность аморфной области считаем неизменной и равной $d_a=0,85 d_c$ (d_c — плотность кристаллита).

На рис. 1 представлены рассчитанные профили локальной плотности в аморфной прослойке при различных степенях растяжения R/L . В слабо ориентированном полимере ($R/L=0,2$) плотность межфазного слоя превышает плотность кристаллита в 2,1 раза. С увеличением R/L величина избытка плотности уменьшается, но даже при $R/L=0,7$ составляет еще более 20%. Как следствие избытка плотности в межфазном слое, имеется дефицит полимерного материала в середине прослойки.

Вопрос о распределении локальной плотности в аморфной прослойке недавно находился в центре внимания в связи с острой дискуссией по поводу механизмов кристаллизации и строения полимеров, закристаллизованных из расплава [5–8, 16–26]. В известной модели кристаллизации Флори [27] расположение точек закрепления петель на поверхности кристаллита носит случайный характер. Анализ результатов моделирования структуры аморфных областей полимера на ЭВМ с помощью случайных блужданий с различными граничными условиями в работах [5, 6] показало, в частности, что в этой модели в отсутствие ориентации в межфазном слое плотность более чем вдвое превышает плотность кристаллита. Главные оппоненты Флори — Хоффман с сотрудниками [6, 18–22] считают, что это полностью дискредитирует модель Флори [27] и служит доводом в пользу модели регулярной складчатой кристаллизации [28], в которой 60–80% цепей, выходящих из кристаллита тут же возвращаются в него, образуя на поверхности регулярные складки. При этом авторы работ [6, 18–22] фактически рассматривают складки (а, согласно работе [16], к ним относят все петли короче 20 звеньев CH_2) как элемент кристаллита и не учитывают их при расчете локальной плотности аморфной области. В результате аномалия плотности в межфазном слое не проявляется. Однако в работе [7] показано, что основной причиной, приводящей к аномально высокой плотности в межфазном слое, является принимаемое в обеих моделях [5, 6] предположение о том, что субцепь в аморфной прослойке всюду, в том числе и вблизи поверхности кристаллита, реализует все возможные конформации независимо от других цепей. В таком случае в теории [1] естественно ослабить это предположение и учсть, что конформационная свобода субцепи должна быть стеснена вблизи поверхности кристалла.

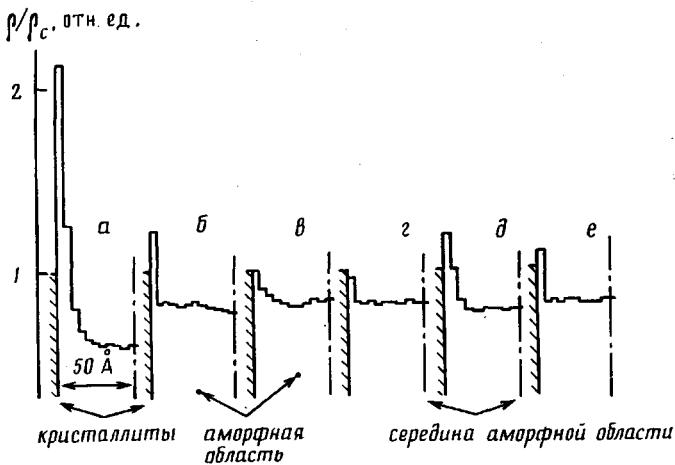


Рис. 1. Профили локальной плотности внутри аморфной области (по слоям шириной 5 Å) при различной степени растяжения макромолекул R/L и различной ширине переходной зоны l_s . Длина аморфной области a равна длине кристаллита $c=a=100$ Å. Температура 360 К. $a - l_s=0, R/L=0,2$; $b - l_s=0, R/L=0,7$; $c - l_s=3, R/L=0,2$; $d - l_s=3, R/L=0,7$; $e - l_s=2, R/L=0,2$; $e - l_s=2, R/L=0,7$. Профили симметричны относительно середины аморфной области

Допустим, что проходные цепи и длинные петли со случайным расположением точек входа и выхода в кристаллит сохраняют конформацию транс-зигзага на расстоянии l_s от поверхности кристаллита. Петли же с соседним расположением точек входа и выхода сохраняют эту конформацию на таком расстоянии $l \leq l_s$, чтобы оставшийся свободный участок имел длину не менее 5 звеньев CH_2 . Кратчайшие петли длиной 5–6 звеньев CH_2 по-прежнему реализуют все возможные для них конформации. Такое ограничение легко учесть в рамках теории [1]. Фактически оно означает соответствующее уменьшение длины всех проходных цепей, длинных петель и рыхлых складок. При этом меняется их вклад в конформационную свободную энергию всей прослойки и равновесное статистическое распределение $\rho(n, r, l)$ [1]. В результате такой модификации теории образуется межфазный слой толщиной l_s , в котором степень ориентации звеньев убывает постепенно.

Как показывают наши расчеты, оптимальное значение $l_s = 3$ звена CH_2 . При этом, как видно из рис. 1, избытка плотности в переходном слое нет. Дальнейшее увеличение l_s приводит к дефициту плотности в переходном слое. На рис. 2 представлены зависимости долей субцепей различных типов от степени распрямления макромолекул R/L и от длины аморфной области a для случая, когда отсутствуют ограничения на конформации ($l_s=0$) и при $l_s=3$ (в единицах CH_2 -звена). Видно, что учет переходного слоя, в котором сохраняется значительная упорядоченность субцепей, существенно изменяет строение аморфной области и поверхности кристаллита. При $R/L \approx 0$ резко увеличивается доля петель с соседним расположением точек входа – выхода: с 32% при $l_s=0$ до 78% при $l_s=3$. Доля регулярных складок длиной 5 звеньев CH_2 растет с 7 до 38%. При этом изменяется зависимость доли складок от степени растяжения. Соответственно резко уменьшается доля длинных петель со случайным расположением точек входа и выхода. Доля проходных цепей почти не меняется. Лишь при малых R/L наблюдается ее небольшое увеличение.

Выводы работы [1] о линейном возрастании доли проходных цепей с R/L и о независимости долей складок, петель и проходных цепей от длины аморфной области при $R/L > 0,2$ – $0,3$ сохраняются, как и характер зависимостей средних длин и ширины распределения по длинам различных субцепей.

В последнее время в упоминавшейся выше дискуссии по вопросу строения поверхности кристаллита и переходного слоя в результате работ

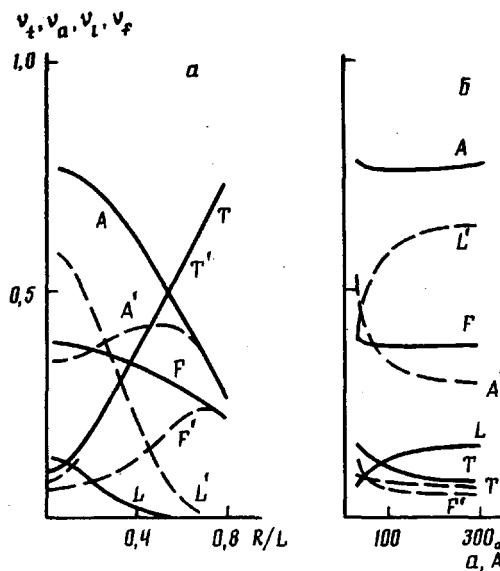


Рис. 2. Зависимости доли проходных цепей v_t (T, T'), петель со случайным расположением точек входа – выхода v_l (L, L'), петель с соседним расположением точек входа – выхода v_a (A, A') и регулярных складок v_f (F, F') от степени растяжения макромолекул R/L при фиксированной длине прослойки $a=100 \text{ \AA}$ (а) и от длины аморфной области a при фиксированной степени растяжения $R/L=0,01$ (б). Ширина переходной зоны $l_s=3$ (T, L, A, F) и 0 (T', L', A', F'). Температура 360 К

[29, 30] достигнут консенсус. Для различных моделей было показано, что доля цепей с соседним расположением точек входа – выхода в кристаллитах v_a составляет 74–80%. Значение $v_a=78\%$, полученное в настоящей работе, на основании статистической теории [1], подтверждает этот результат.

Избавиться от аномалии плотности в переходном слое можно и при меньших значениях l_s , если учесть возможность скоса граней кристаллитов [8]. На опыте наблюдается угол τ между направлением кристаллических стеблей и нормалью к грани у монокристалла ПЭ до 35° [31] и до $40–50^\circ$ у кристаллитов в микрофибрилле ориентированного ПЭ [32]. Допустим, что скос граней кристаллита не меняет равновесного статистического распределения субцепей $\rho(n, r, l)$ и структура межфазного слоя остается той же. Тогда при расчете локальной плотности по слоям, параллельным границе кристаллита, плотность межфазного слоя, непосредственно примыкающего к кристаллиту, очевидно, уменьшится в $\cos \tau$ раз, в то время как плотность следующих слоев не изменится. Вследствие этого толщина межфазного слоя, необходимого для ликвидации аномалии плотности, может быть уменьшена. На рис. 1 представлены профили плотности, соответствующие $l_s=2$ и $\tau=0$. Имеющийся при этом избыток плотности 20% для $R/L=0,2$ может быть скомпенсирован путем скоса граней кристаллита на угол 50° при малых степенях ориентации, что вряд ли возможно. Однако при $R/L=0,7$ для компенсации избытка плотности в 10% требуется угол $\sim 35^\circ$. Такие углы действительно наблюдаются в эксперименте при высоких степенях вытяжки.

Доли петель, складок и проходных цепей близки к случаю $l_s=3$. На самом деле угол наклона граней кристаллита и оси ориентации τ влияет на вид равновесного статистического распределения $\rho(n, r, l)$. При низких степенях растяжения макромолекул ($R/L < 0,3$) и углах наклона $\tau < 40^\circ$, изменения долей проходных цепей, петель и складок, а также их распределений по длинам навелики. Следовательно, структуры межфазного слоя и аморфной прослойки не будут заметно отличаться от тех, что соответствуют углу $\tau=0$ и исследованы в настоящей работе. Поэтому решающим фактором в устранении избытка плотности будет $\cos \tau$. При

более высоких значениях R/L (или при $\tau > 40^\circ$) изменения статистического распределения заметны, но при этом таковы, что локальная плотность межфазного слоя должна уменьшиться (по сравнению со случаем $\tau=0$ при $l_s=2$). В частности, при этих условиях заметно увеличивается доля проходных цепей за счет снижения доли регулярных складок, которые и создают большую часть избытка плотности, оставшегося после введения параметра l_s , ограничивающего конформационную свободу субцепей у поверхности кристаллита.

Таким образом, статистические распределения субцепей, полученные на основании теории [1] в предположении о независимой реализации субцепями доступных им конформаций, приводят к избытку плотности в межфазном слое, как и любые другие модели [5, 6], использующие это приближение. Введение тонкого переходного слоя, в котором длинные петли и проходные цепи сохраняют конформацию *транс*-зигзага, устраняет эту аномалию. Толщина этого слоя 3 звена CH_2 в случае, если поверхность кристаллитов нормальна к оси ориентации. Учет такого переходного слоя коренным образом меняет лишь один из выводов, сделанных в работе [1]. А именно, доля цепей с соседним расположением точек входа и выхода резко увеличивается и составляет 78%.

Остальные выводы работы [1] практически не изменяются.

Авторы приносят искреннюю благодарность Т. М. Бирштейн за плодотворную дискуссию, стимулировавшую выполнение настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев М. Г., Варюхин С. Е. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1044.
2. Варюхин С. Г., Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 6. С. 449.
3. Popli R., Roylance D. // Polymer Engng Sci. 1985. V. 25. № 13. P. 828.
4. Itoyama K. // J. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 7. P. 1873.
5. Yoon D. Y., Flory P. J. // Polymer. 1977. V. 18. № 5. P. 509.
6. Guttman C. M., Hoffman J. D., DiMarzio E. A. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1979. № 68. P. 297.
7. Flory P. J., Yoon D. Y., Dill K. A. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 4. P. 862.
8. Frank F. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1979. № 68. P. 7.
9. Варюхин С. Г., Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. С. 1858.
10. Keller A. // Polymer. 1962. V. 3. № 2. Р. 393.
11. McMahon P. E., McCullough R. L., Schlegel A. A. // J. Appl. Phys. 1967. V. 3. № 11. P. 4123.
12. Petraccone V., Allegra G., Corradini P. // J. Polymer Sci. C. 1972. V. 38. № 2. P. 419.
13. Lee K.-S., Wegner G., Hsu S. L. // Polymer. 1987. V. 28. № 6. P. 889.
14. Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2394.
15. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1971. 440 с.
16. Flory P. J., Yoon D. Y. // Nature. 1978. V. 272. № 1. P. 226.
17. Yoon D. Y., Flory P. J. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1979. № 68. P. 288.
18. Hoffman J. D., Guttman C. M., DiMarzio E. A. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1979. № 68. P. 177.
19. DiMarzio E. A., Guttman C. M., Hoffman J. D. // Polymer. 1980. V. 21. № 12. P. 1373.
20. Guttman C. M., DiMarzio E. A. // Polymer. 1981. V. 22. № 5. P. 597.
21. Guttman C. H., DiMarzio E. A., Hoffman J. D. // Polymer. 1981. V. 22. № 11. P. 1466.
22. Guttman C. M., DiMarzio E. A. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 525.
23. Mansfield M. L. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 6. P. 914.
24. Vonk C. G. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1986. V. 24. № 5. P. 305.
25. Mansfield M. L., Guttman C. M., DiMarzio E. A. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1986. V. 24. № 11. P. 525.
26. Sadler D. M., Harris R. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 4. P. 561.
27. Flory P. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 9. P. 2857.
28. Fisher E. W., Schmidt G. // Angew. Chemie. 1962. № 2. V. 73. P. 551.
29. Marqusee J. A., Dill K. A. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 9. P. 2420.
30. Dill K. A., Naghizadeh J., Marqusee J. A. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1988. V. 39. P. 425.
31. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. М., 1976. 624 с.
32. Герасимов З. И., Смирнов В. Д., Занегин В. Д. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1361.

S. Ye. Varyukhin, M. G. Zaitsev

**ACCOUNT OF INTERPHASE IN THE STATISTICAL THEORY
OF THE STRUCTURE OF AMORPHOUS REGIONS
OF ORIENTED POLYETHYLENE**

S u m m a r y

The amorphous region of oriented PE has been simulated with the subchains ensemble using the Monte Carlo method according to the random distribution obtained earlier by authors. The distribution of the local density along the thickness of the amorphous region is studied and the reasons of its anomaly in the thin layer near the crystallite surface are analysed. The anomaly is shown to disappear when introducing into the theory a demand about the limitation of the conformational freedom of long communicating chains and loops in this layer.