

УДК 541.64:539.2

© 1991 г. С. Е. Варюхин, М. Г. Зайцев

ФОРМА КРИСТАЛЛИТОВ И СТРОЕНИЕ АМОРФНЫХ ОБЛАСТЕЙ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Развита статистическая теория строения аморфных областей ориентированных фибрillлярных полимеров, учитывающая наклон торцевой поверхности кристаллитов к оси ориентации. Рассчитаны доли проходных цепей, случайных петель, регулярных и рыхлых складок и их распределения по длинам для разных углов наклона.

В работе [1] предложена статистическая теория, описывающая строение аморфных областей ориентированных полимеров с периодической ламеллярной или фибрillлярной структурой при заданных степени расправления R/L макромолекул, закристаллизованных в этой структуре, размерах кристаллитов c и аморфных областей a (L — полная длина макромолекулы, R — расстояние между ее концами). В работе [1] считали, что нормаль к поверхности кристаллита совпадает с осью ориентации.

Вместе с тем на опыте в полимерах передко обнаруживаются монокристаллы, ламели и кристаллиты со скосенными гранями. Так, для монокристаллов ПЭ угол между нормалью к поверхности и ориентацией сегментов макромолекул в кристаллите составляет от 14 до 35° [2]. В полимерах, закристаллизованных из расплава, в неориентированном состоянии этот угол близок к нулю [3], а в высокоориентированном состоянии достигает 40° и выше [3, 4].

Цель настоящей работы — учет влияния скоса кристаллитов на параметры микроструктуры аморфных областей: доли проходных цепей, петель со случайным расположением точек входа и выхода на поверхности кристаллита, регулярных и рыхлых складок и их зависимости от степени расправления макромолекул R/L вследствие ориентационной вытяжки полимера.

Как в работе [1], примем, что строение аморфной области отвечает локальному минимуму конформационной свободной энергии полимера при условии, что заданы: степень расправления молекул R/L ; отношение средней плотности аморфной области к плотности кристаллита ρ_a/ρ_c ; размеры кристаллитов c , аморфных областей a . В дополнение к этому зададим угол $\tau \neq 0$ между нормалью к поверхности кристаллитов и осью ориентации z (рис. 1). Рассмотрим макромолекулу длиной L с фиксированным расстоянием между концами R и представим ее как последовательность сегментов типа ABC (или A'B'C'), включающих субцепь AB (или A'B') и кристаллический стебель BC (B'C'). Состояние субцепи характеризуем набором переменных $\{n, r, l\}$, где l — длина субцепи; r — вектор, лежащий в плоскости грани одного из кристаллитов и равный расстоянию между проекциями входа и выхода субцепи на эту грань (рис. 1); n — тип субцепи [1]. При продвижении от начала макромолекулы M_1 к ее концу M_2 на один элемент z координата текущей точки изменяется на величину, зависящую от типа субцепи. Для субцепи типа $n=1, 2$ (петли)

$$\Delta z = \begin{cases} c + \delta(r), & n=1 \\ -c + \delta(r), & n=2 \end{cases} \quad (1a)$$

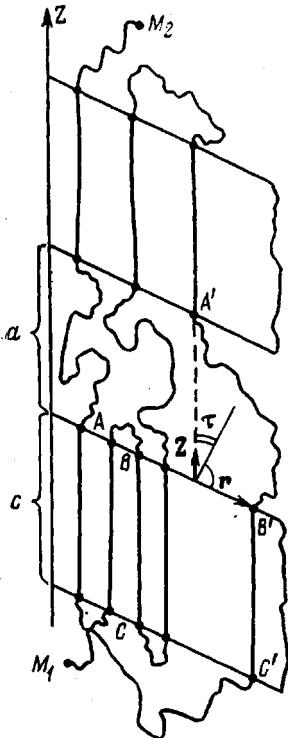


Рис. 1

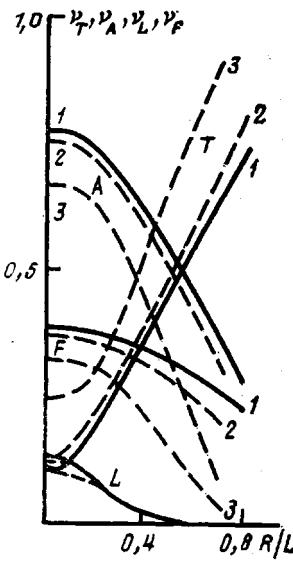


Рис. 2

Рис. 1. Макромолекула M_1M_2 закристаллизована в структуре, состоящей из чередующихся кристаллических и аморфных областей: Z – ось ориентации, a – длина аморфной области, c – длина кристаллита, z – единичный вектор ориентации, τ – угол между нормалью к поверхности кристаллита и вектором z , r – вектор расстояния, характеризующий состояние субцепи $\{n, \tau, l\}$

Рис. 2. Зависимости долей проходных цепей $v_T(T)$, петель со случайными входами и выходами $v_L(L)$, петель с соседними входом и выходом (рыхлые складки) $v_A(A)$ и тугих складок $v_F(F)$ от степени распрямления R/L при значениях угла $\tau=0$ (1), 30° (2) и 60° (3). Температура 360 К, $a=c=100$ Å, ширина переходной зоны $l_s=3$

а для субцепей типа $n=3, 4$ (проходные цепи)

$$\Delta z = \begin{cases} c+a+\delta(r), & n=3 \\ -c-a+\delta(r), & n=4, \end{cases} \quad (16)$$

где $\delta(r)=zr$ – скалярное произведение единичного вектора z , направленного вдоль оси ориентации, и вектора r .

Если $\rho(n, r, l)$ – статистическое распределение субцепей по состояниям, а $F_s(n, r, l)$ – конформационная свободная энергия субцепи в этом состоянии, то свободная энергия всей макромолекулы F может быть записана как функционал данного распределения [1]

$$F = \sum_{n,r,l} \rho(n, r, l) F_s(n, r, l) + kT \sum_{n,r,l} \rho(n, r, l) \ln(\rho(n, r, l)) - kT [(v_1+v_2) \ln(v_1+v_4) + (v_2+v_3) \ln(v_2+v_3)], \quad (2)$$

где T – температура; k – постоянная Больцмана; $v_n = \sum_{r,l} \rho(n, r, l) -$

доли субцепей n -го типа; $N_c=L/(c+l)$ – полное количество субцепей и кристаллических стеблей; l – средняя длина субцепи в аморфной области.

Для нахождения искомого статистического распределения $\rho(n, r, l)$,

согласно работе [1], нужно найти условный экстремум функционала (2), удовлетворяющий условиям нормировки, постоянства плотности аморфной прослойки, равенства долей петель первого и второго типов и постоянства расстояния между концами макромолекулы. Первые три условия тождественны использованным в работе [1]

$$\sum_{n,r,l} \rho(n, r, l) = 1 \quad (3)$$

$$\sum_{n,r,l} l\rho(n, r, l) = \bar{l} \quad (4)$$

$$\sum_{n,r,l} \{\rho(1, r, l) - \rho(2, r, l)\} = 0, \quad (5)$$

а условие постоянства расстояния между концами макромолекулы, очевидно, запишется в виде

$$\sum_{r,l} \{\rho(3, r, l) - \rho(4, r, l)\} + \frac{1}{a+c} \sum_{n,r,l} \delta(r) \rho(n, r, l) = \frac{R}{L} \frac{c+\bar{l}}{c+a} \quad (6)$$

Минимизируя F методом множителей Лагранжа и используя условия (3)–(6), после элементарных преобразований имеем выражения для равновесного статистического распределения и долей субцепей различных типов

$$\begin{aligned} \rho(n, r, l) &= \frac{v_n}{S_n} \exp \left\{ -\frac{F_s(n, r, l) + l\beta + \frac{\delta(r)}{a+c} \gamma}{kT} \right\} \\ v_1 = v_2 &= \frac{1}{2(1-p)} \left\{ 1 - \sqrt{1 - \frac{4(1-p)}{4-p(2-G^2-1/G^2)}} \right\} \\ v_3 &= \frac{v_1^2(1+G^2)}{\frac{1-2v_1}{p} + v_1(1-G^2)}, \quad v_4 = 1 - 2v_1 - v_3 \\ p &= \frac{S_3^2}{S_1^2}, \quad G = \exp \left(-\frac{\gamma}{kT} \right) \\ \bar{l}_L &= \frac{S_{l_1}}{S_1}, \quad \bar{l}_T = \frac{S_{l_2}}{S_3}, \quad \delta_L = \frac{S_{\delta_1}}{S_1}, \quad \delta_T = \frac{S_{\delta_3}}{S_3} \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} F_s(n, r, l) + l\beta + \frac{\delta(r)}{a+c} \gamma \\ S' = \sum_{r,l} A \exp \left(-\frac{F_s(n, r, l) + l\beta + \frac{\delta(r)}{a+c} \gamma}{kT} \right) \\ S' = \begin{cases} S_n, & A=1 \\ S_{l_n}, & A=l \\ S_{\delta_n}, & A=\delta(r) \end{cases} \\ n=1, 2, 3, 4 \end{array} \right\} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \bar{l} &= 2\bar{l}_L v_1 + \bar{l}_T (v_3 + v_4) \\ \frac{R}{L} &= \frac{a+c}{a+\bar{l}} (v_3 - v_4) + 2\delta_L v_1 + \delta_T (v_3 + v_4) \end{aligned} \quad \left. \right\} \quad (8)$$

Параметры β и γ находятся численно из уравнений (8) после подстановки в них формул (7).

Для численного расчета необходимо конкретизировать вид $F_s(n, r, l)$. Приводимые ниже результаты, как и в работе [1], относятся к модели поворотно-изомерной цепи на алмазной решетке с взаимозависимыми трехкратными потенциалами вращения с параметрами ПЭ. В работе [1] считали, что каждая субцепь в аморфной области (петля, закрепленная своими концами на поверхности одного кристаллита, либо проходная цепь, соединяющая соседние кристаллиты) реализует все свои возможные конформации независимо от других цепей, но с учетом ограничивающего действия поверхностей кристаллитов. Однако исследование, проведенное в работе [5], показало, что это предположение приводит к возникновению аномально большой локальной плотности в тонком слое вблизи поверхности кристаллита. Там же показано, что ограничение конформационной свободы длинных петель и проходных цепей в слое толщиной $l_s=3$ звеньев CH_2 ликвидирует эту аномалию.

Следуя работе [5], считаем, что проходные цепи и петли со случайным входом и выходом в кристаллит сохраняют конформацию транс-зигзага в этом слое. Петли с соседним расположением точек входа и выхода (рыхлые складки) сохраняют такую конформацию на расстоянии $l \leq l_s$ так, чтобы оставшийся у них свободный сегмент имел длину не менее пяти звеньев CH_2 . Согласно работам [6–9], пять звеньев – это длина кратчайшей петли (регулярной складки), которая может соединить два соседних кристаллических стебля. Понятно, что петли в пять и шесть звеньев CH_2 в слое l_s не распрямляются.

Свободную энергию всех петель длиной от 5 до 12 звеньев CH_2 , как в работе [5], находили путем прямого перебора на ЭВМ всех их возможных конформаций на алмазной решетке. При этом учитывали лишь такие конформации, у которых значения $|r| \cos \tau$ отличались от расстояний между кристаллическими стеблями в решетке реального ПЭ не более чем на 0,25 Å. Для проходных цепей и петель длиной более чем 12 звеньев CH_2 использовали аппроксимации работ [10, 11] с учетом того, что введение переходного слоя между кристаллитом и аморфной областью уменьшает их свободную длину на $2l_s$.

На рис. 2 представлены зависимости долей проходных цепей, петель, рыхлых и регулярных складок от степени распрямления макромолекул R/L при разных значениях угла τ . Видно, что с увеличением угла τ доля проходных цепей при всех значениях R/L растет. При малой ориентации $R/L < 0,2$ это происходит за счет уменьшения доли длинных петель со случайным расположением точек входа и выхода, в то время как доли регулярных и рыхлых складок почти не меняются. При большой степени ориентации $R/L = 0,5–0,7$, напротив, эти последние резко уменьшаются с увеличением угла наклона τ , в то время как доля длинных петель слабо чувствительна к изменению τ . Отметим также, что изменения в микроструктуре аморфной области при малых ориентациях при увеличении угла скоса вплоть до 40° вообще невелики. Они более заметны при высокой ориентации и чрезвычайно велики при углах $> 60^\circ$, которые, по-видимому, не встречаются на практике (рис. 3).

Как подробно обсуждалось в работе [1], развивающаяся статистическая теория строения аморфных областей частично кристаллических полимеров основана на допущении, что полимерная система за время образования ламелярной или фибрillлярной структуры успевает достичь неполного термодинамического равновесия (минимума конформационной свободной энергии) при заданных параметрах надмолекулярной структуры и степени распрямления макромолекул. Размеры кристаллитов c , аморфных областей a , степень растяжения макромолекул R/L – свободные параметры теории [1]. Вопрос о причинах тех или иных значений c , a и R/L пока находится за рамками теории. Аналогично свободным параметром является и угол скоса кристаллитов τ . Различным значениям τ , характеризующим образовавшуюся структуру, соответствует, вообще говоря, различное строение аморфных областей (рис. 2 и 3). По поводу численных значений τ , возможных в реальном эксперименте (в отличие

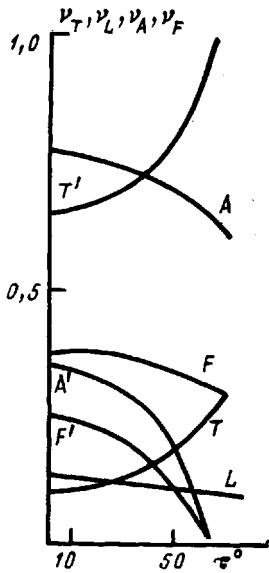


Рис. 3

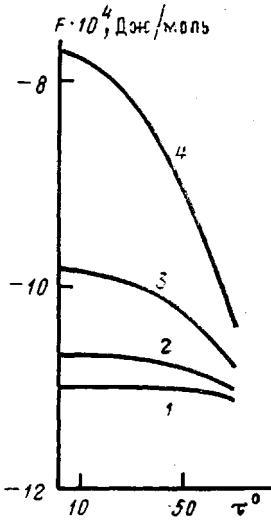


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости величин $v_T(T, T')$, $v_L(L, L')$, $v_A(A, A')$, $v_F(F, F')$ от угла наклона τ при фиксированной степени распрямления макромолекул R/L . Для кривых T , L , A , F $R/L=0,01$; для кривых T' , L' , A' , F' $R/L=0,7$

Рис. 4. Зависимости конформационной свободной энергии аморфной области F (в расчете на 1 моль кристаллических стеблей) от угла наклона τ . $R/L=0,01$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3) и 0,7 (4). $l_s=3$, $a=c=100$ Å, $T=360$ K

от c , a и R/L) могут быть высказаны некоторые качественные соображения.

На рис. 4 представлены зависимости от угла наклона τ полной конформационной энергии полимера, соответствующей равновесному распределению $\rho(n, r, l)$ в расчете на одну субцепь F/N_c (2), при различных значениях R/L . Видно, что с увеличением угла наклона конформационная свободная энергия аморфной области падает, причем тем быстрее, чем больше степень ориентации полимера R/L .

Вместе с тем ясно, что при скосе граней кристаллита его поверхностная энергия растет. Количественный расчет зависимости поверхностной энергии от угла скоса грани кристаллита требует детального анализа структуры ее поверхности и кристаллографических особенностей складкообразования, что выходит за рамки настоящей работы. Однако сам факт роста не вызывает сомнений, так как с увеличением угла скоса грани у звена на поверхности уменьшается количество ближайших соседей. В таком случае совокупное действие двух факторов: уменьшение конформационной энергии прослойки и увеличение поверхностной энергии грани с ростом угла ее наклона, может определить «равновесное» значение τ .

Не претендуя на количественную оценку этого «равновесного» значения, заметим лишь, что, согласно развиваемой теории, если $R/L < 0,3$, то, по-видимому, должна образоваться структура, у которой поверхность кристаллитов нормальна к оси ориентации ($\tau=0$), поскольку конформационная свободная энергия аморфных областей очень слабо уменьшается с ростом τ и вряд ли компенсирует рост поверхностной энергии. При кристаллизации полимеров из расплава и при образовании фибриллярной структуры в процессе ориентационной вытяжки действительно обычно наблюдается $\tau=0$ [2, 3]. Если же в эксперименте удастся обеспечить такие условия, что $R/L > 0,3$ и при этом образуется фибриллярная структура (а не кристаллы с выпрямленными цепями), теория предсказывает, что $\tau > 0$, так как в этом случае конформационная свободная энергия

резко падает с ростом τ . Вопрос о том, реализуемы ли практически такие условия, остается пока за рамками теории.

В работе [3] на основе анализа экспериментальных данных высказывается точка зрения, согласно которой фибрillлярная структура и строение аморфных областей (доля петель и проходных цепей) формируется в момент прохождения полимерного материала через микрощейки. Дальнейшая вытяжка сводится к проскальзыванию цепей и микрофибрill друг относительно друга так, что доли петель и проходных цепей не меняются, а скос кристаллитов обусловлен их пластической деформацией без какой-либо кристаллизации. В таком случае возникающая после дополнительной вытяжки структура является сильно неравновесной, и полученные в настоящей работе результаты (рис. 2—4) не имеют к ней никакого отношения. Однако в работе [4] также на основе анализа экспериментальных данных утверждается, что для данной температуры и степени вытяжки существует своя равновесная структура, и полимерная система стремится к ней при изменении внешних условий. Убедительные свидетельства в пользу обратимых изменений структуры при уменьшении температуры получены, например, в работе [12]. Даже механическая модель Петерлина [13] перестройки ламеллярной структуры в фибрillлярную предусматривает наряду с разломом и разворотом ламелей отслоение складок от кристаллита, их разворачивание и последующую «докристаллизацию» проходных цепей. Эти процессы должны контролироваться термодинамикой.

Если верна такая точка зрения, то приведенные в настоящей работе результаты применимы не только к фибрillлярной структуре, возникшей в результате рекристаллизации в силовом поле внутри микрощейки [3, 14], но по крайней мере качественно могут отражать основные тенденции эволюции фибрillлярной структуры и в процессе дополнительной ориентационной вытяжки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев М. Г., Варюхин С. Е. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1044.
2. Вундерлик Б. Физика макромолекул. Т. 1. М., 1976. 624 с.
3. Марихин В. А., Мясников Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. 238 с.
4. Герасимов В. И., Смирнов В. Д., Занегин В. Д. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1361.
5. Варюхин С. Е., Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1.
6. Keller A. // Polymer. 1962. V. 3. № 2. P. 393.
7. McMahon P. E., McCullough R. L., Schlegel A. A. // J. Appl. Phys. 1967. V. 3. № 11. P. 4123.
8. Petracco V., Allegra G., Corradini P. // J. Polymer Sci. C. 1972. V. 38. № 2. P. 419.
9. Lee K.-S., Wegner G., Hsu S. L. // Polymer. 1987. V. 28. № 6. P. 889.
10. Варюхин С. Е., Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1858.
11. Варюхин С. Е., Зайцев М. Г. М., 1988. 24 с.—Деп. в ВИНТИ 11.04.89, № 2355-В89.
12. Tanabe Y., Srobl G. R., Fisher E. W. // Polymer. 1986. V. 27. № 7. P. 1147.
13. Peterlin A. // Polymer Engng Sci. 1978. V. 18. № 6. P. 488.
14. Juska T. D., Harrison I. R. // Polymer Engng Sci. 1982. V. 2. № 11. P. 766.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
18.04.90

S. Ye. Varyukhin, M. G. Zaitsev

CRYSTALLITES SHAPE AND STRUCTURE OF AMORPHOUS REGIONS OF ORIENTED POLYMERS

Summary

The statistical theory of the structure of amorphous regions of oriented fibrillar polymers is developed taking into account the inclination of the crystallites face surface to the orientation axis. The fractions of communicating chains, random loops, regular and friable folds and their length distribution are calculated for various inclination angles.