ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 32 1990 № 5

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. М. Г. Зайцев, С. Е. Варюхин

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ АМОРФНЫХ ОБЛАСТЕЙ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Принято, что микроструктура аморфных областей ориентированного гибкоцепного полимера соответствует локальному минимуму конформационной свободной энергии. На этом основании для заданных размеров кристаллитов и аморфных областей с учетом реального отношения их плотностей и распрямления макромолекул вследствие ориентационной вытяжки, рассчитаны доли регулярных и рыхлых складок, петель, проходных цепей и их распределения по длинам в аморфной области в зависимости от ее размера и степени ориентационной вытяжки. Предсказания модели соответствуют имеющимся экспериментальным данным.

Кристаллизация полимеров из расплава и их ориентационная вытяжка всегда приводят к возникновению гетерогенной структуры, содержащей чередующиеся кристаллические и аморфные области размером ~100 Å [1, 2]. Строение аморфных областей, с одной стороны, должно зависеть от параметров возникающей структуры, механизма и условий протекания кристаллизации (или рекристаллизационных процессов при деформации полимера); с другой стороны, возможно, что именно аморфные области обусловливают параметры структуры, лимитируя процесс кристаллизации [3]. Кроме того, структура аморфных областей частично кристаллических полимеров в значительной мере определяет их механические свойства [2, 4, 5].

Внутри аморфных областей существует три вида субцепей, закрепленных на поверхностях кристаллитов [2]: петли, проходные цепи и свободные концы (рис. 1, *а*). В зависимости от длины и расположения точек входа — выхода петли на поверхности кристаллита различают петли трех подвидов [6—13]: регулярные складки (петли минимальной возможной длины, у которых точки входа — выхода на поверхности кристаллита являются ближайшими соседями, для ПЭ их длина 6—8 звеньев), «рыхлые» складки (петли произвольной длины с соседним расположением точек входа — выхода) и длинные петли (со случайным расположением точек входа — выхода (рис. 1, *б*). Один из основных вопросов при исследовании строения аморфных областей — определение долей складок, петель и проходных цепей и их распределения по длинам.

В работах [6, 8, 10, 11, 13] с этой целью полимерную субцепь в аморфной области моделировали цепью случайных блужданий между поглощающими поверхностями кристаллитов. Основное внимание при этом уделяли соотношению между регулярными складками и петлями со случайным расположением точек входа — выхода в связи с острой дискуссией по вопросу о механизме кристаллизации [7, 9]. В работах [14, 15] модель случайных блужданий между поглощающими поверхностями была применена для нахождения доли и распределения по длинам проходных цепей, причем в работе [15] в отличие от работ [6—14] использовали модель несимметричных случайных блужданий, что позволило учесть распрямление макромолекул при ориентационной вытяжке полимера.

Необходимо заметить, однако, что возможность моделирования полимерной субцепи, закрепленной на поверхностях кристаллитов и испытывающей их возмущающее влияние, цепью случайных блужданий не оче-

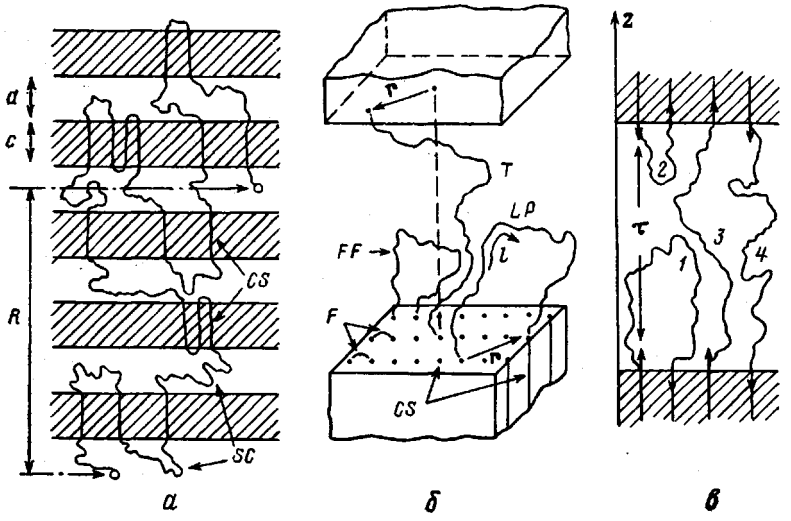


Рис. 1. Конфигурация макромолекулы в стопке ламелей и типы субцепей: *CS* – кристаллические стебли; *SC* – субцепи в аморфной прослойке; *F* – регулярные складки, *FF* – рыхлые складки, *LP* – длинные петли, *T* – проходные цепи; *1–4* – субцепи соответствующих типов (пояснения в тексте); **r** – вектор расстояния между точками входа – выхода субцепи на поверхности кристаллита; *l* – контурная длина субцепи

видна и никем не обоснована. В связи с этим представляют интерес попытки определения равновесной (т. е. отвечающей локальному минимуму свободной энергии) микроструктуры аморфной области при заданных размерах кристаллитов, аморфных областей и других возможных ограничениях [12, 16, 17]. Однако используя одномолекулярное приближение, авторы работ [16, 17] игнорировали правильное соотношение плотностей аморфной области и кристаллита, что не позволяет рассматривать их результаты как реалистичные. Кроме того, в этих работах фактически не ставился вопрос о соотношении долей складок, петель и проходных цепей. Наконец, в них, как в работе [12], никак не учтено распрямление макромолекул при ориентационной вытяжке полимера.

Цель настоящей работы — предсказание микроструктуры аморфной области ориентированного полимера на основе минимизации его конформационной свободной энергии при фиксированных размерах кристаллитов c и аморфных областей a, с учетом реального отношения их плотностей ρ_a/ρ_c и степени распрямления макромолекул, отражающей степень ориентационной вытяжки. Принимаем одномолекулярное приближение, считая, что субцепи в аморфных областях являются бестелесными и реализуют все свои возможные конформации независимо друг от друга. Учет объемного взаимодействия субцепей производим путем введения условия постоянства отношения плотностей ρ_a/ρ_c в аморфной области и в кристаллите.

Рассмотрим макромолекулу длиной L, закристаллизованную в стопке ламелей толщиной c, разделенных аморфными прослойками толщиной a. Пусть расстояние между концами макромолекулы фиксировано и равно R. Отношение R/L есть степень распрямления макромолекулы. Представим макромолекулу как последовательность кристаллических «стеблей» и субцепей (петель и проходных цепей) в аморфных областях (рис. 1, *а*). На каждый кристаллический стебель приходится одна субцепь. Наличием свободных концов пренебрежем, считая L достаточно большой. Определим в каждой точке макромолекулы единичный вектор $\boldsymbol{\tau}$, задающий направление ее обхода, и определим четыре типа субцепей (рис. 1, *в*). Если в точке выхода из кристаллита проекции $\boldsymbol{\tau}$ на ось z положительна, а в точке входа — отрицательна, имеем субцепь типа 1 (петля). Если наоборот — имеем субцепь типа 2 (петля). Если проекция $\boldsymbol{\tau}$ на ось z положительна и в точке выхода из кристаллита и в точке входа — субцепь 3 (проходная цепь).

Если отрицательна — субцепь типа 4 (приходная цепь). Понятно, что субцепи различных типов не могут следовать друг за другом в произвольном порядке. Допустимый порядок их чередования, указывающий, может ли $(i+1)$-я субцепь иметь тип n_{i+1}, если i-я имела тип n_i, таков:

n_{i+1}	1	2	3	4
$n_i=1$	нет	да	нет	да
$n_i=2$	да	нет	да	нет
$n_i=3$	да	нет	да	нет
$n_i=4$	нет	да	нет	да

Ясно, что числа субцепей первого и второго типа N_1 и N_2 не могут отличаться друг от друга более чем на ± 1. Поскольку полное количество субцепей в макромолекуле считаем достаточно большим, положим приблизительно

$$N_1 \approx N_2 \tag{1}$$

Тогда очевидно, что расстояние между концами цепи определяется разностью количеств субцепей третьего и четвертого типа (рис. 1)

$$N_3 - N_4 = \frac{R}{a+c} \tag{2}$$

Полное количество субцепей (и кристаллических стеблей) в макромолекуле равно

$$N_c = \frac{L}{c+\bar{l}}, \tag{3}$$

где $\bar{l}$ — средняя длина субцепи в аморфной области. Величина $\bar{l}$ жестко связана с отношением плотностей ρ_a/ρ_c в аморфной области и в кристаллите. Действительно,

$$\frac{\bar{l}}{c} = \frac{\rho_a a}{\rho_c c} \to \bar{l} = \frac{\rho_a}{\rho_c} a \tag{4}$$

При изменении конфигурации макромолекулы в стопке ламелей тип i-й субцепи n, расстояние $\mathbf{r}$ между точками входа — выхода на поверхности кристаллита и ее длина l (рис. 1, *б*) могут изменяться. Будем характеризовать состояние субцепей набором переменных $\{n, \mathbf{r}, l\}$ и искать статистическое распределение субцепей по состояниям $\rho(n, \mathbf{r}, l)$.

Заданному состоянию $\{n, \mathbf{r}, l\}$ субцепи отвечает свободная энергия F_s, зависящая от того, является ли субцепь петлей ($n=1, 2$) или проходной цепью ($n=3, 4$), а также от расстояния $\mathbf{r}$ между точками входа — выхода и длины l субцепи: $F_s(n, \mathbf{r}, l)$. В работе [18] методом Монте-Карло для субцепей ПЭ (проходных цепей и петель) была определена свободная энергия при любых степенях растяжения, в широком интервале температур и длин субцепей с учетом влияния ограничивающих плоскостей — поверхностей кристаллитов ([18], рис. 3, 4). Там же получены простые аналитические аппроксимации для $F_s(n, \mathbf{r}, l)$, которые используем в настоящей работе

$$\frac{F_s(n, \mathbf{r}, l)}{F_{\text{мин}}} = \alpha + \beta \exp(\gamma x^2), \tag{5}$$

где $\gamma = 2{,}4 + 84m^{-1{,}4}$; $\beta = (\exp(\gamma)-1)^{-1}$; $\alpha = -1-\beta$; m — количество звеньев субцепи. Для петель $x = r/l$, а для проходных цепей $x = \sqrt{a^2+r^2}/l$.

$$F_{\text{мин}}\left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{CH}_2}\right) = \begin{cases} 1200-(7{,}16-40m^{-0{,}89})(T+50) & \text{при } n=3, 4 \quad (6) \\ 1040-(7{,}16-36m^{-0{,}79})(T+28) & \text{при } n=1, 2 \quad (7) \end{cases}$$

Для самых коротких петель длиной 6—8 звеньев (это регулярные складки) аппроксимации (5), (7) непригодны. Однако такие петли имеют всего 2—4 конформации, и их свободная энергия легко вычисляется непосредственно. Если среднеквадратичный вектор длины проходной цепи $\sqrt{R^2(l)}$ больше, чем толщина аморфной прослойки a, ее свободная энергия начинает возрастать ([18], рис. 3), и аппроксимации (5), (6) непригод-

ны. В этих случаях использовали численные данные машинного эксперимента [18].

Если $F_s(n, \mathbf{r}, l)$ известно, можно записать конформационную свободную энергию макромолекулы F как функционал от статистического распределения $\rho(n, \mathbf{r}, l)$

$$F = \sum_{n,\mathbf{r},l} \rho(n, \mathbf{r}, l) F_s(n, \mathbf{r}, l) - TS, \tag{8}$$

где S — энтропия, связанная со всеми допустимыми перестановками субцепей во множестве состояний $\{n, \mathbf{r}, l\}$. Нетрудно видеть, что всевозможные перестановки субцепей n-го типа дают вклад в энтропию

$$\frac{S_n}{kN_c} = -\sum_{\mathbf{r},l} \rho(n, \mathbf{r}, l) \ln \rho(n, \mathbf{r}, l) + \nu_n \ln \nu_n, \tag{9}$$

где ν_n — доля цепей n-го типа, равная N_n/N_c; k — постоянная Больцмана. К этому следует добавить энтропию смешения, связанную с допустимыми перестановками субцепей разных типов внутри макромолекулы. Полное число различных последовательностей субцепей в макромолекуле равно

$$\frac{N_c!}{N_1!\, N_2!\, N_3!\, N_4!}$$

Однако среди них есть и такие, которые содержат запрещенный порядок следования элементов. Оценим долю разрешенных последовательностей с помощью вероятностных рассуждений. Вероятность встретить вслед за субцепью первого типа запрещенные субцепи с $n=1$ или $n=3$ равна $(N_1+N_3)/N_c$. Вероятность не встретить их после всех субцепей первого типа, очевидно,

$$\left(\frac{N_2+N_4}{N_c}\right)^{N_1}$$

Рассуждая аналогично в отношении других запрещенных пар субцепей, оценим приблизительно число разрешенных последовательностей

$$\Gamma \approx \frac{N_c!}{N_1!\, N_2!\, N_3!\, N_4!} \frac{(N_2+N_4)^{N_1+N_4} (N_1+N_3)^{N_2+N_3}}{N_c^{N_c}}$$

и соответствующий вклад в энтропию

$$\frac{S_{mix}}{kN_c} = [\nu_1(\ln(\nu_2+\nu_4) - \ln \nu_1) + \nu_2(\ln(\nu_1+\nu_3) - \ln \nu_2) + \\ + \nu_3(\ln(\nu_1+\nu_3) - \ln \nu_3) + \nu_4(\ln(\nu_2+\nu_4) - \ln \nu_4)] \tag{10}$$

Объединяя выражения (8)—(10), получим формулу для конформационной свободной энергии макромолекулы

$$\frac{F}{N_c} = \sum_{n,\mathbf{r},l} \rho(n, \mathbf{r}, l) F_s(n, \mathbf{r}, l) + kT \sum_{n,\mathbf{r},l} \rho(n, \mathbf{r}, l) \ln \rho(n, \mathbf{r}, l) - \\ - kT[(\nu_2+\nu_4)\ln(\nu_1+\nu_3) + (\nu_1+\nu_4)\ln(\nu_2+\nu_4)] \tag{11}$$

Необходимо найти минимум F как функционала от $\rho(n, \mathbf{r}, l)$ при следующих условиях:

$$\sum_{n,\mathbf{r},l} \rho(n, \mathbf{r}, l) = 1 \tag{12}$$

$$\sum_{n,\mathbf{r},l} l\rho(n, \mathbf{r}, l) = \bar{l} \tag{13}$$

$$\sum_{\mathbf{r},l}[\rho(1,\mathbf{r},l)-\rho(2,\mathbf{r},l)]=0 \tag{14}$$

$$\sum_{\mathbf{r},l}[\rho(3,\mathbf{r},l)-\rho(4,\mathbf{r},l)]=\frac{R}{L}\frac{\bar{l}+c}{a+c} \tag{15}$$

Формулы (12), (13) — условие нормировки и условие постоянства средней длины субцепи (фактически — условие постоянства плотности аморфной области), а формулы (14), (15) — переписанные с использованием статистического распределения $\rho(n, \mathbf{r}, l)$ и формулы (3) условия (1) и (2). Минимизируя F методом множителей Лагранжа и используя условия (12)—(15), после элементарных преобразований получаем выражения для равновесного статистического распределения и долей субцепей различных типов

$$\rho(n,\mathbf{r},l)=\frac{\lambda n}{z}\exp\left[-\frac{F_s(n,\mathbf{r},l)+\beta l}{kT}\right] \tag{16}$$

$$\nu_1=\nu_2=\frac{(\bar{l}_T-\bar{l})}{2(\bar{l}_T-\bar{l}_L)} \tag{17}$$

$$\nu_{3,4}=\frac{1}{2}\left[\frac{\bar{l}-\bar{l}_L}{\bar{l}_T-\bar{l}_L}\pm\sqrt{\left(\frac{\bar{l}-\bar{l}_L}{\bar{l}_T-\bar{l}_L}\right)^2-\frac{S_3^2}{S_1^2}\left(\frac{\bar{l}_T-\bar{l}}{\bar{l}_T-\bar{l}_L}\right)^2}\right], \tag{18}$$

где $\bar{l}_T$ и $\bar{l}_L$ — средние длины проходных цепей и петель соответственно:

$$\bar{l}_T=S_{l3}/S_3, \quad \bar{l}_L=S_{l1}/S_1 \tag{19}$$

$$\lambda_1=\lambda_2=1, \quad \lambda_3=1/\lambda_4=\sqrt{\nu_3/\nu_4} \tag{20}$$

$$z=2S_1+(\lambda_3+\lambda_4)S_3 \tag{21}$$

$$S_n=\sum_{l,\mathbf{r}}\exp\left[-\frac{F_s(n,\mathbf{r},l)+\beta l}{kT}\right]$$

$$S_{ln}=\sum_{\mathbf{r},l} l\exp\left[-\frac{F_s(n,\mathbf{r},l)+\beta l}{kT}\right], \tag{22}$$

где $n=1, 3$.

Суммирование в выражении (22) проводится по всем узлам поверхности кристаллита и по всем значениям l, начиная с $l_{\text{мин}}^{(n)}$. Для петель ($n=1$) $l_{\text{мин}}^{(1)}$ — длина регулярной складки, для проходных цепей ($n=3$) $l_{\text{мин}}^{(3)} \geqslant \sqrt{a^2+r^2}$. Параметр β зависит (при фиксированных значениях a, c, ρ_a/ρ_c и T) от степени распрямления макромолекулы R/L и находится путем численного решения уравнения (15) после подстановки в него формул (18), (19), (22).

Формулы (15)—(22) применимы к любому гибкоцепному частично кристаллическому полимеру в той степени, в какой к нему можно применить допущение о соответствии микроструктуры локальному минимуму конформационной свободной энергии и одномолекулярное приближение. Приводимые ниже численные результаты, полученные с использованием аппроксимации (5)—(7) для свободной энергии субцепей, относятся к ПЭ.

На рис. 2 приведены зависимости долей складок, петель и проходных цепей от степени распрямления макромолекулы. Остановимся сначала на анализе структуры аморфной области в неориентированном состоянии ($R/L=0$). По этому вопросу в литературе имеются две противоположные точки зрения: модель Хоффмана, Гуттмана и ДиМарцио [8—11, 13], согласно которой 60—70% цепей на поверхности кристаллита образуют регулярные складки, и модель «распределительного щита» Флори, в которой таких складок нет вовсе [6, 7]. Примерно такие же предсказания вытекают из этих моделей в отношении рыхлых складок (петель с соседним

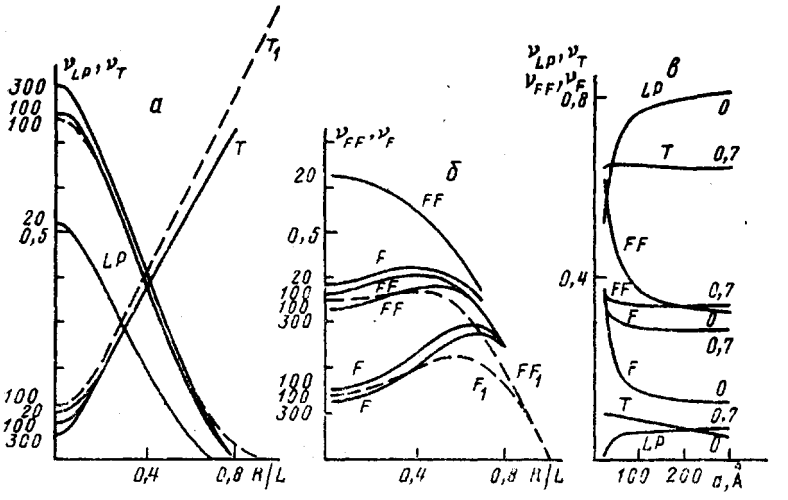


Рис. 2. Доли регулярных (F и F_1) и рыхлых (FF и FF_1) складок, проходных цепей (T и T_1) и петель (LP и LP_1) в зависимости от степени распрямления макромолекулы R/L ($а$, $б$) и толщины аморфной прослойки ($в$). Цифры у кривых – значения a ($а$, $б$) и R/L ($в$); ρ_a/ρ_c=0,85 (T, LP, F, FF) и 1 (T_1, LP_1, F_1, FF_1)

расположением точек входа и выхода на поверхности кристаллита): по Хоффману – их >70%, а по Флори – их практически нет. Вместе с тем наиболее надежные эксперименты по нейтронному рассеянию [19] дают долю петель с соседним расположением точек входа – выхода от 30 до 40%. Результаты наших расчетов не совпадают ни с одной из этих крайних точек зрения, но хорошо соответствуют экспериментальным данным [19]. Для прослойки с $a\approx100$ Å при $R/L=0$ получаем долю регулярных складок $\nu_F\simeq12-14\%$, и долю рыхлых складок $\nu_{FF}\simeq35\%$ (рис. 2). С уменьшением толщины прослойки доли регулярных и рыхлых складок растут и при $a=20$ Å достигают соответственно 38 и 62% (рис. 2, $в$). Эти последние результаты близки к данным работы [12], в которой методом Монте-Карло разыскивали равновесную структуру аморфной области для цепей на кубической решетке.

Доля проходных цепей в неориентированном состоянии равна ~6% при $a\simeq100$ Å, что несколько выше, чем в модели случайных блужданий (~3% при $a\simeq100$ Å) [10, 11]. Она слабо растет с уменьшением a (~10% при $a\approx20$ Å).

С ростом степени распрямления макромолекулы R/L вследствие ориентационной вытяжки полимера доля проходных цепей растет, причем при $R/L\geqslant0{,}2$ почти линейно. Анализ численных данных показывает, что при таких R/L $\nu_3\gg\nu_4$ и доля проходных цепей

$$\nu_T\approx\nu_3\approx\frac{R}{L}\cdot\frac{c+\rho_a/\rho_a\cdot a}{c+a} \qquad (23)$$

Этот результат хорошо соответствует известной из эксперимента почти линейной зависимости прочности полимера от степени вытяжки [2, 4]. Доли регулярных ν_F и рыхлых ν_{FF} складок с ростом степени распрямления макромолекулы вплоть до $R/L\simeq0{,}5-0{,}7$ не только не уменьшаются, но даже растут, достигая при $a\sim100$ Å 20–30%, вследствие быстрого спадания доли длинных петель (рис. 2, $а$). Только при $R/L>0{,}7$ ν_F и ν_{FF} уменьшаются. Интересно, что при $R/L>0{,}2-0{,}3$ доли складок, петель и проходных цепей перестают зависеть от толщины аморфной области a (рис. 2, $в$).

Расчеты проведены при двух значениях плотности аморфной прослойки: ρ_a/ρ_c=0,85 и ρ_a/ρ_c=1. Как видно из рис. 2, влияние этой величины на результаты невелико вплоть до $R/L\simeq0{,}8$. При $R/L>0{,}8$ и ρ_a/ρ_c=0,85 не существует β, которое удовлетворяло бы уравнению (15). При ρ_a/ρ_c=1 та-

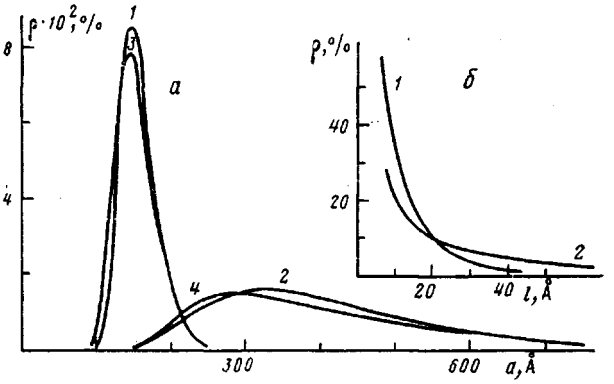


Рис. 3. Распределения проходных цепей (*а*) и петель (*б*) по длинам. R/L=0,4 (*1*, *3*) и 0 (*2*, *4*); T=273 (*1*, *2*) и 413 К (*3*, *4*)

кое значение β существует вплоть до $R/L=1$. Это означает, что модель косвенно предсказывает увеличение плотности аморфной прослойки с ростом степени ориентационной вытяжки, что соответствует эксперименту [2].

В отличие от работ [16, 17] модель не предсказывает сильной зависимости параметров микроструктуры аморфной области от толщины кристаллитов c и температуры T. Представление о влиянии величины c на результаты дает формула (23). Степень влияния температуры видна из рис. 3. Этот рисунок дает также представление об изменении распределения проходных цепей и петель по длинам в зависимости от R/L.

На рис. 4 показаны зависимости средней длины проходных цепей и петель (включая регулярные складки) от a при разных R/L. Для проходных цепей все приведенные зависимости (рис. 4, *а*) с достаточной точностью можно аппроксимировать формулой

$$\bar{l}_T=\mu a^{\delta} \qquad (24)$$

При $R/L=0$ показатель степени $\delta=1{,}7$ меньше, чем в модели случайных блужданий ($\delta=2$) [10, 11]. Величина $\bar{l}_T$ при $a\simeq100$ Å в ~2 раза меньше, чем в этой модели. С ростом R/L, δ и μ быстро стремятся к единице (рис. 4, *б*). Среднеквадратичное уклонение для проходных цепей Δl при $R/L>0{,}2$ практически совпадает с разностью $(\bar{l}_T-a)$, а при $R/L<0{,}2$ на 10–15% больше, чем $(\bar{l}_T-a)$. При $R/L\geqslant0{,}8$ Δl составляет менее 10% от толщины аморфной прослойки, что хорошо соответствует имеющимся экспериментальным данным для ориентированных полимеров [2, 20].

Возрастание R/L приводит также к резкому уменьшению средней длины петель l_F и к исчезновению зависимости $\bar{l}_F$ от a. При $R/L>0{,}5$ $\bar{l}_F$ не более чем вдвое превосходит длину регулярной складки. В неориентированном состоянии половина средней длины рыхлых складок может служить оценкой толщины переходного слоя между кристаллитом и аморфной областью. При $a\approx100$ Å наша модель предсказывает толщину переходного слоя ~15 Å, что хорошо соответствует имеющимся экспериментальным данным [1].

Выводы теории, касающиеся влияния ориентационной вытяжки на характеристики микроструктуры аморфной области, качественно схожи с выводами простой модели несимметричных случайных блужданий [15], хотя количественного соответствия нет.

Имеется множество экспериментальных данных [1–3], свидетельствующих о том, что структура полимера (и, в частности, доли петель и проходных цепей) зависит от кинетики кристаллизации и ориентации. На первый взгляд изложенный подход этому противоречит. На самом деле это не так. Здесь ищется локальное термодинамическое равновесие системы при данных параметрах надмолекулярной структуры (размер кристаллитов c и аморфных областей a), считая, что последние отражают кине-

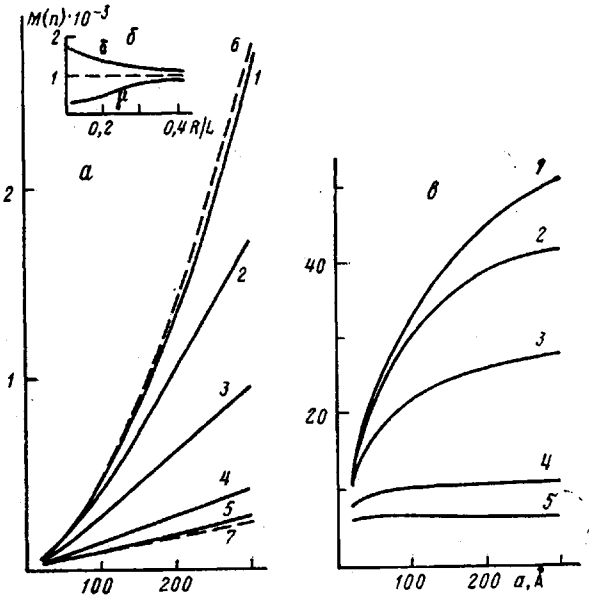


Рис. 4. Зависимость средней длины проходных цепей (*а*), петель (*b*) от толщины аморфной области и параметров μ и δ от R/L (*б*). R/L=0 (*1*, *6*); 0,1 (*2*); 0,2 (*3*); 0,5 (*4*); 0,8 (*5*) и 0,9 (*7*); ρ_a/ρ_c=0,85 (*1–5*) и 1 (*6*, *7*)

тику процесса. Так например, общепринято, что при быстрой кристаллизации образуются мелкие кристаллиты, связанные большим числом проходных цепей в маленьких аморфных прослойках. Результаты теории не противоречат этому представлению: доля проходных цепей в неориентированном состоянии растет с уменьшением размера аморфной области (рис. 2, *в*).

Большое число экспериментальных работ посвящено рассмотрению вопроса о том, как происходит перестроение неориентированной структуры в ориентированную. В литературе представлены две существенно различные точки зрения: модель Петерлина [21], согласно которой при ориентационной вытяжке происходит раскалывание кристаллитов и их перестройка в фибриллу с сохранением складчатой структуры, отслоением от кристаллитов, распрямлением и последующей рекристаллизацией части цепи; и модель плавления и полной рекристаллизации исходной структуры в микрошейке [2, 22, 23]. В представленной здесь теории путь перехода в данное ориентированное состояние не рассматривается. Для применимости теории важно лишь, чтобы при данных параметрах надмолекулярной структуры система попала в состояние локального термодинамического равновесия. Представляется, однако, что система имеет больше шансов попасть в такое состояние, если в микрошейке происходит полное разрушение исходной структуры с последующей рекристаллизацией в силовом поле.

Таким образом, теория, основанная на допущении о соответствии микроструктуры аморфных областей ориентированного гибкоцепного полимера локальному минимуму конформационной свободной энергии, в тех случаях когда она может быть сопоставлена с экспериментом, ему не противоречит. В некоторых случаях имеется даже количественное соответствие теории и эксперимента.

Вместе с тем на ряд важных вопросов теория ответа не дает. Все представленные результаты получены при условии, что существует периодическая структура, чередующихся кристаллических и аморфных областей, заданных размеров. Почему такая структура возникла? Чем определяются ее параметры? Как она будет изменяться при изменении условий проведения ориентационной вытяжки? Все эти вопросы остаются за рамками теории. В частности, теория не может предсказать когда и почему периодическая фибриллярная структура сменится структурой кристалли-

тов с выпрямленными цепями, т. е. таких, размеры которых сравнимы с длиной макромолекулы. В выполненных расчетах размер кристалла задан, а длина макромолекулы считается бесконечной.

Учет конечности длины макромолекулы, который можно осуществить путем естественного обобщения изложенной теории, может привести к существенному увеличению доли проходных цепей при данных R/L и a у коротких макромолекул, так как последние в силу увеличения относительных флуктуаций расстояния между концами цепи более распрямлены, чем длинные.

Уязвимым местом представленной теории является предположение о независимости степени распрямленности макромолекулы R/L и параметров периодической структуры фибриллы. Не исключено, что такая структура может возникнуть при данных условиях ориентации лишь при некотором критическом значении R/L. Разрешение отмеченных вопросов структурообразования при ориентационной вытяжке возможно путем обобщения предложенного здесь подхода с учетом обратного влияния аморфных областей на рекристаллизационные и ориентационные процессы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вундерлих Б. Л.* Физика макромолекул. Т. 1. М., 1976. 623 с.; Т. 2. М., 1979. 573 с.
2. *Марихин В. А., Мясникова Л. П.* Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. 238 с.
3. *Ельяшевич Г. К., Френкель С. Я.* // Ориентационные явления в полимерах. М., 1980. С. 9.
4. *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.
5. *Уорд И. М.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 11. С. 2553.
6. *Yoon D. Y., Flory P. J.* // Polymer. 1977. V. 18. P. 509.
7. *Yoon D. Y., Flory P. J.* // Faradey Disc. Chem. Soc. 1979. № 68. P. 288.
8. *Gutman C. M., Hoffman J. D., DiMarzio E. A.* // Faraday Disc. Chem. Soc. 1979. № 68. P. 298.
9. *Hoffman J. D., Guttman C. M., DiMarzio E. A.* // Faraday Disc. Chem. Soc. 1979. № 68. P. 177.
10. *Guttman C. M., DiMarzio E. A., Hoffman J. D.* // Polymer. 1981. V. 22. P. 1466.
11. *Guttman C. M., DiMarzio E. A.* // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 525.
12. *Mansfield M. L.* // Macromolecules. 1983. V. 16. № 6. P. 914.
13. *Mansfield M. L., Guttman C. M., DiMarzio E. A.* // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1986. V. 24. P. 568.
14. *Будтов В. П., Терентьева Л. М., Виноградов Е. Л.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 368.
15. *Зайцев М. Г.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2394.
16. *Itoyama K.* // J. Polymer Sci. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 1873.
17. *Popli R., Roylance D.* // Polymer Engng Sci. 1985. V. 25. № 13. P. 828.
18. *Варюхин С. Е., Зайцев М. Г.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1858.
19. *Sadler D. M., Harris R.* // J. Polymer Sci. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 4. P. 561.
20. *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.
21. *Peterlin A.* // Polymer Engng Sci. 1978. V. 18. № 6. P. 488.
22. *Juska T. D., Harrison I. R.* // Polymer Engng Sci. 1982. V. 12. P. 766.
23. *Tuo-Min Liu, Juska T. D., Harrison I. R.* // Polymer. 1986. V. 27. № 2. P. 247.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
22.02.89

M. G. Zaitsev, S. Ye. Varyukhin

STATISTICAL THEORY OF THE STRUCTURE OF AMORPHOUS REGIONS OF ORIENTED PARTIALLY CRYSTALLINE POLYMERS

Summary

An assumption about the correspondence of the microstructure of amorphous regions of oriented flexible polymer to the local minimum of the conformational free energy is made. Basing on this assumption the fractions of regular and friable folds, loops, communicating chains and their length distributions in the amorphous region have been calculated as functions of its size and degree of orientational stretching taking into account the real ratio of densities of crystalline and amorphous regions and elongation of macromolecules as a result of stretching. Predictions of the model correspond to known experimental data.