

УДК 678.01:53

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ПЕРЕГРУЗКИ ЦЕПЕЙ ПОЛИМЕРА ОТ СТЕПЕНИ ОРИЕНТАЦИИ

A. И. Губанов

Введение

Журков с сотр. [1] установили следующую зависимость времени разрыва t полимера от приложенного внешнего напряжения σ и температуры T в режиме $\sigma = \text{const}$ при температуре, меньшей температуры стеклования (T_c):

$$t = \tau_0 e^{T_c(D-\gamma\sigma) / kT}, \quad (1)$$

где $\tau_0 \approx 10^{-12}-10^{-13}$ сек., D — энергия разрыва цепи, γ — константа, зависящая от структуры полимера. Зависимость [1] была получена также теоретически [2, 3], но чтобы согласовать экспериментальное и теоретическое значение γ , пришлось предположить, что цепи в полимере нагружены неравномерно, так что максимальная нагрузка на цепь, ответственная за начало разрыва образца, в β раз больше средней нагрузки на цепь, вычисленной из условия, что все цепи параллельны и одинаково нагружаются. β можно назвать коэффициентом перегрузки цепей. Легко видеть, что коэффициент γ пропорционален β .

На опыте наблюдалось [4], что γ сильно зависит от степени ориентации полимера. Эту зависимость следует отнести за счет β , поскольку остальные параметры, входящие в γ , согласно [2] от степени ориентации не зависят. Однако перегрузка цепей обусловлена не только их дезориентацией, но и наличием неоднородностей, трещин и т. п. Приближенно можно положить

$$\beta = \beta_1 \cdot \beta_2, \quad (2)$$

где β обусловлено дезориентацией, а β_2 — другими причинами и от ориентации не зависит.

Мерой степени ориентации может служить среднее значение $\cos^2 \theta$, где θ — угол, составляемый сегментами цепей с осью образца. При $\cos^2 \theta = 1/3$ образец полностью неупорядочен, а при $\cos^2 \theta = 1$ — полностью ориентирован. $\cos^2 \theta$ наиболее надежно определяется по инфракрасному дихроизму [4]. Установлено, что образец состоит из фибрилл, а каждая фибрилла из кристаллических и аморфных областей. В кристаллических областях цепи ориентированы почти полностью, в аморфных же областях степень ориентации варьируется в широких пределах. В процессе разрыва аморфные области значительно деформируются и естественно предполагать, что разрыв идет по аморфным областям, поэтому в дальнейшем все данные относятся к аморфным областям.

В настоящей статье делается попытка вычислить β_1 в функции от $\cos^2 \theta$ для двух моделей, изображающих предельные случаи. При этом предполагается, что ориентация цепей полимера осуществляется при более высокой температуре, чем опыт по его разрыву, так что степень ориентации есть заданная величина и в процессе разрыва не меняется. Исключение из этого правила рассмотрено ниже.

Модель упругого континуума (I)

Если между молекулами полимера существуют достаточно сильные и часто расположенные связи, образец полимера деформируется, как однородное упругое тело, а сегменты, ориентированные к оси растяжения под различными углами, растягиваются, как соответствующие отрезки упругого континуума. Если $\varepsilon_0 \ll 1$ — деформация образца, σ_p — коэффициент Пуас-

сона, то деформация отрезка, составляющего угол θ с направлением растяжения (осью образца), из геометрических соображений равна

$$\begin{aligned}\varepsilon_\theta &= \sqrt{(1 - \varepsilon_0)^2 \cos^2 \theta + (1 - \sigma_p \varepsilon_0)^2 \sin^2 \theta} - 1 \simeq \\ &\simeq \varepsilon_0 (\cos^2 \theta - \sigma_p \sin^2 \theta).\end{aligned}\quad (3)$$

Натяжение участка цепи пропорционально его деформации: чтобы получить проекцию этой силы на ось образца, нужно умножить ее на $\cos \theta$, кроме того, следует учесть, что число звеньев цепей, составляющих с осью угол θ и проходящих через некоторое поперечное сечение образца, пропорционально $\cos \theta$. В результате получаем, что средняя нагрузка, приходящаяся на цепь, равна

$$\bar{f} = f_0 \int_0^{\pi/2} \Phi(\theta) [\cos^4 \theta (1 + \sigma_p) - \sigma_p \cos^2 \theta] \sin \theta d\theta,\quad (4)$$

где $\Phi(\theta)$ — функция распределения отрезков цепей по углам, f_0 — натяжение цепи, ориентированной вдоль оси образца; $f_0 = \beta_1 \bar{f}$.

Чтобы получить связь между \bar{f} и $\cos^2 \theta$, нужно задать конкретный вид $\Phi(\theta)$. Так как $\Phi(\theta)$ играет здесь вспомогательную роль, выберем ее в виде, наиболее удобном для вычислений и в то же время воспроизводящем общие черты функции распределения по углам

$$\Phi(\theta) = (\mu + 1) \cos^\mu \theta,\quad (5)$$

где μ — параметр, определяющий степень ориентации: при $\mu = 0$ — полная неупорядоченность, при $\mu = \infty$ — полная ориентация; множитель $\mu + 1$ следует из условия нормировки

$$\int_0^{\pi/2} \Phi(\theta) \sin \theta d\theta = 1.\quad (6)$$

Согласно (5) и (4)

$$\cos^2 \theta = \frac{\mu + 1}{\mu + 3}; \quad \bar{f} = f_0 (\mu + 1) \left(\frac{1 + \sigma_p}{\mu + 5} - \frac{\sigma_p}{\mu + 3} \right). \quad (7)$$

Отсюда

$$\frac{1}{\beta_1} = \frac{\bar{f}}{f_0} = \cos^2 \theta \left(\frac{1 + \sigma_0}{2 - \cos^2 \theta} - \sigma_p \right). \quad (8)$$

При $\cos^2 \theta = 1$ формула (8) дает $\beta_1 = 1$, при $\cos^2 \theta = 1/3$

$$\beta_1 = \frac{3}{3/5(1 + \sigma_p) - \sigma_p}, \quad (9)$$

при $\sigma_p = 0$

$$\beta_1 = \frac{2}{\cos^2 \theta} - 1, \quad (10)$$

при $\sigma_p = 0,5$

$$\beta_1 = \frac{2(2 - \cos^2 \theta)}{\cos^2 \theta (1 + \cos^2 \theta)}. \quad (11)$$

Из (9), полагая $\sigma_p = 0; 0,5$, или из (10) и (11), полагая $\cos^2 \theta = 1/3$, получаем соответственно $\beta_1 = 5; 7,5$; это максимальные значения β_1 по модели упругого континуума.

Так как поперечные размеры фибрилл фиксируются кристаллическими областями, которые деформируются слабо, при наличии фибрillлярной структуры, по-видимому, следует принять $\sigma_p = 0$ и пользоваться формулой (10). В отсутствие фибрилл логичнее считать полимер несжимаемым, тогда $\sigma_p = 0,5$ и действует формула (11).

Модель деформируемого каркаса (II)

Если межмолекулярные связи слабые и расположены сравнительно редко, сегменты полимерных цепей могут поворачиваться вокруг этих связей, поэтому растягивающую нагрузку воспринимают только сегменты, параллельные растягивающей силе, т. е. оси образца, а остальные части цепей поворачиваются, разгибаются и раскручиваются, почти не оказывая сопротивления. Чтобы образец мог нести нагрузку, следует предположить, что, в отличие от углового распределения (5), некоторая конечная доля сегментов цепей более или менее параллельна оси образца. Тогда

$$\beta_1 = \frac{N}{N_0}, \quad (12)$$

где N — полное число сегментов, а N_0 — число сегментов, составляющих угол $\theta = 0$ с осью образца.

Рассмотрим механизм ориентации, приводящий к такому угловому распределению. Пусть вначале полимер полностью разупорядочен и $\Phi = 1$. Затем образец с целью ориентации подвергается относительному растяжению ε при достаточно высокой температуре. В отличие от ε_0 — деформации при низкой температуре в опыте по разрушению, ε может быть сколь угодно велико. В процессе ориентирующей деформации сегменты поворачиваются так, что проекция их на ось возрастает в отношении $1 + \varepsilon$; если при этом длина сегмента не меняется, то при $\cos \theta_0 < 1 / (1 + \varepsilon)$

$$\cos \theta = (1 + \varepsilon) \cos \theta_0, \quad (13)$$

где θ_0 и θ — угол, составляемый сегментом с осью до и после деформации. Те же сегменты, для которых $\cos \theta_0 > 1 / (1 + \varepsilon)$, в некоторый момент становятся параллельными оси образца, воспринимают на себя нагрузку и при дальнейшей деформации их концы проскальзывают мимо соседних цепей со сдвигом межмолекулярных связей. Таким образом, несущими нагрузку оказываются все сегменты, первоначально ориентированные в конусе с углом раствора θ^* , где

$$\cos \theta^* = \frac{1}{1 + \varepsilon}; \quad (14)$$

доля таких сегментов равна

$$\int_0^{\theta^*} \sin \theta_0 d\theta_0 = 1 - \cos \theta^* = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon},$$

следовательно,

$$\beta_1 = (1 + \varepsilon) / \varepsilon. \quad (15)$$

С учетом (13) и (14) получаем

$$\overline{\cos^2 \theta} = \int_0^{\theta^*} \sin \theta_0 d\theta_0 + \int_{\theta^*}^{\pi/2} (1 + \varepsilon)^2 \cos^2 \theta_0 \sin \theta_0 d\theta_0 = \frac{1 + 3\varepsilon}{3(1 + \varepsilon)}. \quad (16)$$

Из (15) и (16) следует

$$\beta_1 = \frac{2}{3 \overline{\cos^2 \theta} - 1}. \quad (17)$$

Для неупорядоченного полимера формулы (15) или (17) дают $\beta_1 = \infty$. То обстоятельство, что неупорядоченный полимер все-таки может нести нагрузку, можно объяснить следующим образом. Сегменты цепей, составляющие углы $\theta \neq 0$ с осью образца, несут некоторую нагрузку, т. е. к мо-

дели II как бы имеется небольшая примесь модели I. Это играет роль только при малых степенях ориентации и потому приближенно может быть учтено небольшой модификацией формулы (17), а именно

$$\beta_1 = \frac{2}{3 \left(1 - \frac{1}{\beta_m} \right) \cos^2 \theta - 1 + \frac{3}{\beta_m}}, \quad (18)$$

где β_m — максимальное значение β_1 получается из опыта с неупорядоченным полимером. Согласно (18), при $\cos^2 \theta = 1$ $\beta_1 = 1$, при $\cos^2 \theta = 1/3$ $\beta_1 = \beta_m$.

Сравнение с опытом и уточнение теории

Для сравнения с опытом использованы данные измерений капрона, приведенные в [4]. Образцы капрона подвергали ориентирующему растяжению при 18° или 200°, или растяжению при разных температурах с последующим отжигом при 200°; по инфракрасному дихроизму определяли степень ориентации в аморфной фазе фибрill, т. е. $\cos^2 \theta$, и затем при температуре жидкого азота образцы подвергали разрыву. При низкой температуре разрыв происходил при определенном напряжении σ ; согласно (1)

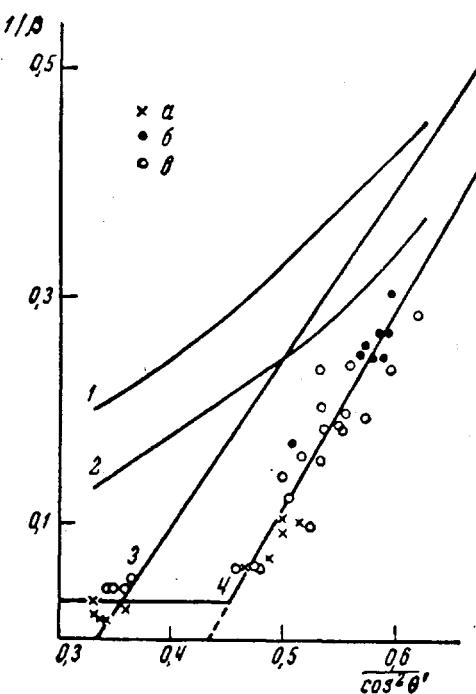
$$\sigma \cong D / \gamma \quad (19)$$

и из опыта получена зависимость $\sigma(\cos^2 \theta)$. При прочих равных условиях σ пропорционально $1/\beta_1$.

На опыте получена значительно более сильная зависимость σ или $1/\beta_1$ от $\cos^2 \theta$, чем это следует из модели I. Модель II объясняет такую резкую зависимость и также наблюдаемый в большей части интервала линейный ход σ от $\cos^2 \theta$.

Однако между теорией и опытом имеется и расхождение. Теоретическая прямая является универсальной и согласно (17) пересекает ось абсцисс при $\cos^2 \theta = 1/3$. Экспериментальные зависимости $\sigma(\cos^2 \theta)$ различны для образцов, вытянутых при разных температурах: при малых σ загибаются влево, так что при малых $\cos^2 \theta$ σ остается почти постоянной; продолжения прямолинейных участков кривых пересекают ось абсцисс при значении $\cos^2 \theta$, большем $1/3$.

Это расхождение можно объяснить следующим образом. Выражения (17) и (18) получены в предположении, что степень ориентации цепей



Зависимость коэффициента перегрузки цепей полимера от степени ориентации:

1 и 2 — модель упругого континуума:
1 — $\sigma_p = 0$; 2 — $\sigma_p = 0.5$; 3 — модель деформированного каркаса, формула (17); 4 — уточненная модель деформируемого каркаса, формула (21). Экспериментальные точки:
a — вытяжка при 18°, б — вытяжка при 200°,
e — отжиг при 200°

полимера одинакова во всем объеме аморфной фазы. Это было бы так, если бы весь образец был аморфный. Но, как отмечалось выше, фибриллы состоят из кристаллических и аморфных областей. Естественно считать, что у границы с кристаллом степень ориентации цепей больше, чем в середине аморфной области. На опыте $\cos^2 \theta'$ измеряется для всей аморфной области, прочность же определяется значением $\cos^2 \theta$ в средней части этой области, где оно меньше. В начале вытяжки ориентация проходит вблизи кристаллической области, что не влияет на прочность, и σ остается почти постоянной.

Допустим, что область вблизи кристалла составляет долю v от всего объема аморфной области и в начале вытяжки $\cos^2 \theta$ приобретает в ней значение c , близкое к единице и слабо меняющееся при дальнейшей вытяжке. Тогда измеренное на опыте значение

$$\overline{\cos^2 \theta'} = vc + (1 - v) \overline{\cos^2 \theta}, \quad (20)$$

где $\overline{\cos^2 \theta}$ — значение для средней части аморфной области, входящее в выражение (18).

Определяя из (20) $\overline{\cos^2 \theta}$ и подставляя в (18), получаем

$$\frac{1}{\beta_1} = \frac{3 \left(1 - \frac{1}{\beta_m} \right)}{2(1-v)} \overline{\cos^2 \theta'} - \frac{3vc \left(1 - \frac{1}{\beta_m} \right)}{2(1-v)} - \frac{1}{2} + \frac{3}{2\beta_m}. \quad (21)$$

Отсюда

$$\beta_1 = \beta_m \text{ при } \overline{\cos^2 \theta'} = vc + \frac{1}{3}(1-v). \quad (22)$$

Таким образом, (21) справедливо при

$$\overline{\cos^2 \theta'} > vc + \frac{1}{3}(1-v), \text{ а при } \overline{\cos^2 \theta'} < vc + \frac{1}{3}(1-v); \beta_1 \cong \beta_m.$$

Экстраполируя (21) к нулю, получаем

$$\overline{\cos^2 \theta'} = vc + \frac{1-v}{3} \cdot \frac{\beta_m - 3}{\beta_m - 1}, \quad (23)$$

откуда

$$v = \frac{\overline{(\cos^2 \theta')}_{\sigma=0} - \frac{1}{3} \frac{\beta_m - 3}{\beta_m - 1}}{c - \frac{1}{3} \frac{\beta_m - 3}{\beta_m - 1}}. \quad (24)$$

На рисунке показана зависимость $1/\beta_1$ от $\overline{\cos^2 \theta'}$. Кривые 1 и 2 построены по формулам (10) и (11) для модели I при $\sigma_p = 0$ и 0,5 соответственно при $\cos^2 \theta' = \cos^2 \theta$; прямая 3 — по формуле (17), т. е. при $v = 0$, $1/\beta_m = 0$.

Чтобы нанести в тех же координатах экспериментальные точки, полагаем $\sigma = k/\beta_1$. Коэффициент пропорциональности k по физическому смыслу — максимальная прочность при полной ориентации — включает в себя также β_2 и не может быть вычислен чисто теоретически. Определим его из того условия, чтобы экстраполяция прямолинейных участков экспериментальных кривых в работе [4] дала $\beta_1 = 1$ при $\overline{\cos^2 \theta'} = 1$. Получено для образцов, вытянутых при 18° , $k = 1400$, для образцов, вытянутых или отожженных при 200° , $k = 630$, нанесены экспериментальные точки и получено $\beta_m \cong 30$. Затем по формуле (24), полагая $c = 1$ и под-

ставляя экспериментальное значение $(\cos^2 \theta')_{\sigma=0} = 0,44$, получили $\nu \approx 0,19$ и по (21) построили ломаную прямую 4. Экспериментальные точки хорошо ложатся на эту прямую, хотя имеется еще некоторый разброс. Кривые 1 и 2 идут значительно более полого.

Произведенные исследования позволяют предполагать, что аморфная область фибрилл представляет собой каркас из сравнительно слабо связанных между собой молекулярных цепей, сегменты которых могут поворачиваться при деформации образца или приложении нагрузки. Такая модель, по-видимому, ближе соответствует действительности, чем модель упругого континуума.

В заключение выражают благодарность С. Н. Журкову за предложение темы данного исследования, А. Д. Чевычелову за выполнение некоторых расчетов и И. И. Новаку за обсуждение работы.

Выводы

Для объяснения наблюдаемой зависимости прочности полимеров от степени их ориентации рассмотрены две модели полимера: I — модель упругого континуума; II — модель деформируемого каркаса. Расчет на модели II дал лучшее согласие с данными опыта для капрона, чем расчет по модели I.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
3 VIII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 441, 450, 1961.
2. А. И. Губанов, А. Д. Чевычелов, Физика твердого тела, 4, 928, 1962.
3. А. И. Губанов, А. Д. Чевычелов, Физика твердого тела, 5, 2599, 1963.
4. С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Ветегринь, Высокомолек. соед., 7, 1203, 1965.

DEPENDENCE OF THE OVERLOADING COEFFICIENT OF POLYMER CHAINS ON THE DEGREE OF THEIR ORIENTATION

A. I. Gubanov

Summary

In order to explain the observed dependence of the strength of polymers on the degree of their orientation two models have been considered, namely, an elastic continuum and a deformable lattice. Calculations based on the latter are in better agreement with experimental data on caprone than those based on the former.