

УДК 678.01:54

ТЕОРИЯ АКТИВАЦИОННОГО БАРЬЕРА ТЕПЛОВОГО РАЗРЫВА
МАКРОМОЛЕКУЛЫ В АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ
ТВЕРДОМ ПОЛИМЕРЕ

А. Д. Чевычелов

По современным данным о строении аморфно-кристаллических твердых полимеров, в образце полимера чередуются области, внутри которых упаковка макромолекул близка к идеальной, характерной для кристалла, и аморфные области, где ориентация цепей значительно ниже. Когда образец нагружают внешним механическим напряжением, то к некоторым участкам макромолекул, пронизывающим аморфные области, оказывается приложена сила, которая значительно больше ее среднего по образцу значения. Именно эти перегруженные цепи и ответственны за прочность образца в целом.

Теория [1], в которой вычислена величина активационного барьера для разрыва одной цепи тепловыми флуктуациями, исходит из модели идеального полимерного кристалла и не отражает этого факта. Чтобы согласовать ее с опытом, пришлось предположить, что напряжение на цепях, подвергающихся разрыву, в несколько раз больше среднего значения по образцу.

Однако механизм происхождения перегрузки остался в этой работе не раскрытым.

Подход, развитый в [1], позволяет детализировать схему разрыва цепей в образце. В настоящей статье сделан расчет активационного барьера в модели, где наличие кристаллической и аморфной фаз принято во внимание. В аморфной области образца выделена произвольная, пересекающая ее цепь, и выяснена зависимость величины барьера, а также напряжение неразорванной цепи в функции от расстояния b между двумя кристаллами, в которых эта цепь закреплена, а также длины L участка цепи, лежащего в аморфной области (под L понимается длина ненапряженной цепи).

Решение этой задачи является необходимым этапом построения полной микроскопической теории прочности твердых полимеров с учетом их надмолекулярной структуры. На следующем этапе необходимо задаться функцией распределения $F(L)$ величины L , построить распределение нагрузок на цепях разной длины и решить задачу о кинетике разрыва такой системы из неравномерно натянутых макромолекул.

В настоящей статье мы не делаем никаких предположений о характере функции $F(L)$ и не затрагиваем вопроса о кинетике разрушения образца, ограничиваясь лишь изучением механизма элементарного акта процесса разрыва.

Предполагая в дальнейшем применить результаты настоящей работы при построении теории прочности высокоориентированного капрона, при выборе области изменения величин b и L , необходимых для численных расчетов, мы руководствовались результатами публикаций [2].

Модель разрыва цепи. Основные уравнения теории

При построении модели принимаются следующие допущения: 1) граница между кристаллической и аморфной фазами считается резкой; 2) все цепи, переходящие из кристаллической области в аморфную, ориентированы нормально к поверхности раздела; соответственно, нормально к поверхности раздела ориентирована ось кристалла; 3) пренебрегается взаимодействием с окружением участков цепи, лежащих в аморфной области; 4) предполагается, что в кристаллической области окружение не деформируется при деформации рассматриваемой цепи; 5) силы взаимодействия цепи с окружением внутри кристалла не считаются сосредоточенными в определенных ее точках (где локализованы водородные связи), а равномерно размазаны вдоль мономерного звена в духе дислокационной модели Френкеля — Конторовой [3]; 6) не учитывается влияние на разрыв второй границы кристаллической области; область считается полубесконечной; 7) напряжение в кристаллических областях считается равным нулю. Это

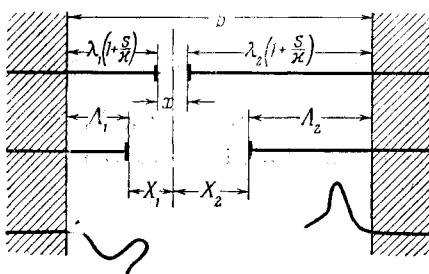


Рис. 1. Схема разрыва цепи по аморфной области полимера

допустимо, поскольку практически нас интересуют сильно перегруженные цепи, напряжение на которых значительно больше среднего значения по образцу.

Будем отсчитывать все расстояния от середины разрывающейся связи (пунктир на рис. 1) в конфигурации, реализующей минимум энергии всей системы при заданной длине x этой связи. Положение y' любой точки цепи можно считать функцией параметра y — расстояния от конца цепи до рассматриваемой точки в нерастянутом положении. Тогда для ненатянутой (полностью разорванной цепи) положение y_0' каждой ее точки определяется равенствами:

$$\begin{aligned} y_0' &= -X_1 + y \quad \text{для левой половины цепи} \\ y_0' &= X_2 + y \quad \text{для правой половины цепи.} \end{aligned} \tag{1}$$

Смысл величин X_1 и X_2 ясен из рис. 1 (в ненатянутом состоянии — средняя цепь). В растянутой цепи точка, характеризуемая параметром y , сместится из положения y_0' в положение y' . Под ее смещением и будем понимать величину

$$u(y) = y' - y_0'.$$

Для растянутой цепи положение ее точек описывается соотношениями:

$$\begin{aligned} y' &= -X_1 + y + u(y) \quad \text{для левой половины цепи,} \\ y' &= X_2 + y + u(y) \quad \text{для правой половины цепи.} \end{aligned} \tag{2}$$

Внутри кристаллической области плотность энергии взаимодействия точки y цепи с окружением является периодической функцией ее смещения u из положения равновесия [1]. Апроксимируем эту функцию синусоидой, выбранной так, чтобы в положении равновесия (т. е. при $u = 0$) энергия взаимодействия равнялась нулю:

$$V(y) = v[1 - \cos Ku(y)]. \tag{3}$$

Здесь $K = 2\pi / d$; d — длина мономерного звена, v — константа.

Плотность внешней силы, действующей на деформированную цепь внутри кристалла, определяется производной от (3) по смещению u , взятой с обратным знаком. Уравнение равновесия цепи в поле внешних сил для нашего случая имеет вид:

$$\kappa \frac{d^2u}{dy^2} = Kv \cdot \sin Ku, \quad (4)$$

κ — модуль упругости цепи.

Умножив обе части (4) на du/dy и проинтегрировав по dy , получим первый интеграл этого уравнения (A — постоянная интегрирования):

$$\frac{1}{2} \left(\frac{du}{dy} \right)^2 = A - \frac{v}{\kappa} \cos Ku. \quad (5)$$

В положении равновесия, т. е. при нулевом смещении, $du/dy = 0$. Отсюда:

$$A = \frac{v}{\kappa} \text{ и } \frac{du}{dy} = \pm \frac{s_0}{\kappa} \sin \frac{Ku}{2}, \quad (6)$$

где $s_0 = 2\sqrt{\kappa v}$.

Заметим, что на бесконечности $y' \rightarrow y'_0$ и $u(y) \rightarrow 0$.

Решения уравнения (6) внутри кристаллических областей, с учетом граничных условий на бесконечности, имеют вид:

$$u_n(y) = \frac{4}{K} \operatorname{arctg} C_n e^{\pm(Ks_0/2\kappa)(y \pm \lambda_n)}, \quad (7)$$

$C_n \exp(Ks_0/2\kappa)\lambda_n$ — постоянные интегрирования. Длины λ_n имеют смысл тех значений параметра $|y|$, которым соответствуют точки цепи, лежащие на границе кристаллической и аморфной фаз. Индекс n указывает номер кристаллической области, причем $n = 1$ соответствует левой области, а $n = 2$ — правой. Здесь и всюду в дальнейшем верхний знак в формулах соответствует левой области, а нижний — правой.

Используя соотношения (1) и (2), а также очевидные равенства $y'(\mp\lambda_n) = y'_0(\mp\Lambda_n)$, где Λ_n — значения λ_n для полностью ненатянутой цепи, получим граничные условия, определяющие C_n :

$$u_n(\mp\lambda_n) = \pm \rho^n, \quad (8)$$

где $\rho^n = \lambda_n - \Lambda_n$.

Отсюда следует, что

$$C_n = \pm \operatorname{tg} \frac{K\rho^n}{4}. \quad (9)$$

Необходимо еще потребовать непрерывность du/dy на границах кристаллов и аморфной области, откуда натяжения s_n на границах фаз, а также в аморфной области даются выражением:

$$s_n = \kappa \frac{du}{dy} \Big|_{y=\mp\lambda_n} = s_0 \sin \frac{K\rho^n}{2}. \quad (10)$$

В дальнейшем нас всегда будут интересовать конфигурации цепи с минимальной энергией при заданном x . Для таких конфигураций (равновесных, если условно считать x каким-то способом зафиксированным) натяжение вдоль цепи во всей аморфной области постоянно, т. е. $s_1 = s_2$. Отсюда, согласно (10), следует, что $\rho^1 = \rho^2$. Будем обозначать их общие значения через s и ρ .

Деформационная энергия участка цепи в кристаллической области равна

$$\Delta_n = \pm \frac{\kappa}{2} \int_{\mp\infty}^{\mp\lambda_n} \left(\frac{du_n}{dy} \right)^2 dy = \frac{2s_0}{K} \sin^2 \frac{K\rho}{4} \equiv \Delta. \quad (11)$$

Энергия, происходящая от того, что цепь находится во внешнем потенциальном поле, зависящем от ее смещения:

$$P_n = \pm \int_{-\infty}^{\mp \lambda_n} V(y) dy = \pm 2v \int_{-\infty}^{\mp \lambda_n} \sin^2 \frac{Ku}{2} dy = \pm \frac{\kappa}{2} \int_{-\infty}^{\mp \lambda_n} \left(\frac{du_n}{dy} \right)^2 dy = \Delta. \quad (12)$$

Деформационная энергия участка цепи в аморфной области

$$A_n = \mp \frac{\kappa}{2} \int_0^{\mp \lambda_n} \left(\frac{du}{dy} \right)^2 dy = (\Lambda_n + \rho) 2v \sin^2 \frac{K\rho}{2} \quad (13)$$

(поскольку в аморфной области du/dy постоянно и равно s/κ).

Два конца цепи соединены химической связью, помещенной в зазоре x . Будем считать, что энергия связи U в функции от x известна. Тогда полная энергия системы

$$E = U + \sum_{n=1}^2 (\Lambda_n + P_n + A_n) = U + 4\Delta + (\Lambda + 2\rho) \sin^2 \frac{K\rho}{2} \cdot 2v, \quad (14)$$

где $\Lambda = \Lambda_1 + \Lambda_2$.

Энергия связи известна в функции от x , а остальные величины — от ρ . Выясним, как связаны ρ и x . Обозначим через b ширину аморфной области, а через λ — сумму λ_1 и λ_2 . Тогда из рис. 1 видно, что $\lambda = (b - x) / (1 + (s/\kappa))$. Поэтому $2\rho = [(b - x) / (1 + (s/\kappa))] - \Lambda$. Подставив сюда выражение (10) для s , приходим к соотношению, из которого находить зависимость между x и ρ удобнее всего:

$$(\Lambda + 2\rho) \left(1 + \frac{s_0}{\kappa} \sin \frac{K\rho}{2} \right) = b - x. \quad (15)$$

Чтобы вычислить величину активационного барьера для разрыва цепочки, нужно знать экстремумы выражения (14). Составляя с учетом (15) уравнение $dE/d\rho = 0$, находим, что точки экстремума определяются из соотношения:

$$H(\rho) \cdot \frac{dU}{dx} = G(\rho), \quad (16)$$

где

$$G(\rho) = 4v \sin^2 \frac{K\rho}{2} + 2s_0 \sin \frac{K\rho}{2} + (\Lambda + 2\rho) Kv \sin K\rho, \quad (17)$$

$$H(\rho) = 2 \left(1 + \frac{s_0}{\kappa} \sin \frac{K\rho}{2} \right) + (\Lambda + 2\rho) \frac{Ks_0}{2\kappa} \cos \frac{K\rho}{2}. \quad (18)$$

Уравнение (16) решалось в интервале $0 \leq \rho \leq 1/2d$ графическим методом.

Выбор параметров расчета.

Вычисление активационного барьера и натяжения цепи

Будем рассматривать цепь, которая в ненатянутом состоянии имеет длину $L = \Lambda + x_0$ (x_0 — равновесное значение величины x). Исследуем, как меняется активационный барьер и натяжение цепи в зависимости от длины b аморфной области.

Обратимся к изучению конкретного полиамида — капрона. Длина d мономерного звена цепи этого полимера равна 19 атомным единицам (Ае) или 10 Å. Ее модуль упругости $\kappa = 0,075$ Ае ($6,18 \cdot 10^{-4}$ дин). Параметр v равен глубине потенциального рельефа, создаваемого водородной связью,

деленной на длину мономерного звена. Глубину ямы примем равной $6,5 \cdot 10^{-3}$ Ае ($4,1$ ккал/моль), что дает $v = 3,42 \cdot 10^{-4}$ Ае. В качестве U возьмем функцию Морзе

$$U(r) = D \left[\exp \left(-2 \frac{r-R}{a} \right) - 2 \exp \left(-\frac{r-R}{a} \right) \right]. \quad (19)$$

Здесь r — межатомное расстояние, а R — его равновесное значение, равное 2,78 Ае. Энергия связи $D = 0,078$ Ае; $a = 0,712$ Ае. Все числа взяты из работы [1].

В статье [4] показано, что

$$\frac{dU}{dx} = \sin \varphi \cdot \frac{dU}{dr}. \quad (20)$$

Там же определен точный смысл величин r , x и φ .

Корни уравнения (16) определяются точками пересечения кривых $H(\rho) dU/dx$ и $G(\rho)$ (рис. 2).

Точек пересечения три. Точка ρ_1 соответствует равновесной конфигурации неразорванной цепи, точка ρ_2 — максимуму на кривой $E(\rho)$ и точка ρ_3 — равновесной конфигурации разорванной цепи. В большинстве случаев ρ_3 практически равна нулю.

Активационный барьер ε определяется выражением:

$$\varepsilon = E(\rho_2) - E(\rho_1). \quad (21)$$

На рис. 3 показана зависимость величины активационного барьера от натяжения s неразорванной цепи. С увеличением L соответствующие кривые слегка смещаются друг относительно друга вниз по вертикали. С разумной для данной задачи точностью все их можно аппроксимировать одной прямой, поскольку кривизна этих линий и их относительное смещение малы. Область изменения L бралась от 40 до 140 Ае. Аппроксимирующая прямая на рис. 3 отсекает по вертикальной оси величину $\varepsilon_0 = 0,073$ Ае (45 ккал/моль), что несколько меньше энергии связи D атомов в цепи (48 ккал/моль). Коэффициент наклона прямой $\gamma' = 2,8$ Ае.

На рис. 4 изображена зависимость натяжения s неразорванной цепи от длины аморфной области b при заданном L . Натяжение s определяется формулой (10), в которую нужно подставить величину ρ_1 . Поскольку ρ_1 — корень трансцендентного уравнения, то для s нельзя дать точного аналитического выражения. Однако нетрудно написать простую интерполяционную формулу, сообразив, что при $\rho = 1/2d$ будет $s = s_0$ и $b = (1 + s_0)/\kappa(L + d)$:

$$s = \theta(b - L)s_0 \cdot \sin \left[\frac{\pi}{2} \cdot \frac{b - L}{(1 + s_0/\kappa)(L + d)} \right]. \quad (22)$$

Здесь $\theta(x) = 1/2(1 + \text{sign } x)$ — ступенчатая функция Хевисайда. Формула (22) дает точное значение силы при $b = L$ и при $b = (1 + s_0/\kappa) \cdot (L + d)$, когда ее величина максимальна. Внутри этого промежутка формула завышает s , но в изученном интервале величин L относительная ошибка никогда не превышает 0,06. От модели бессмысленно требовать большей точности, поэтому практически всегда можно пользоваться формулой (22) вместо того, чтобы вычислять s из выражений (10) и (16) — (18).

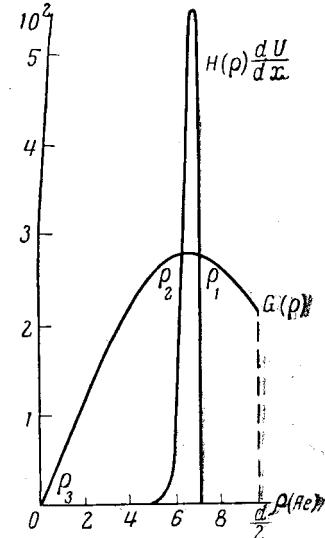


Рис. 2. Графическое нахождение экстремальных значений ρ .

Масштаб не выдержан: кривая $H(\rho)dU/dx$ ската по вертикали

Таким образом, для любой комбинации величин L и b можно по этой формуле найти натяжение s неразорванной цепи, а потом определить активационный барьер по формуле:

$$\varepsilon(s) = u_0 - \gamma' s. \quad (23)$$

Обсудим теперь условия, при которых правомерна модель полубесконечного кристалла. Очевидно, ее можно использовать, если на расстоянии,

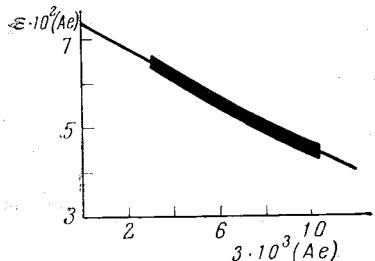


Рис. 3

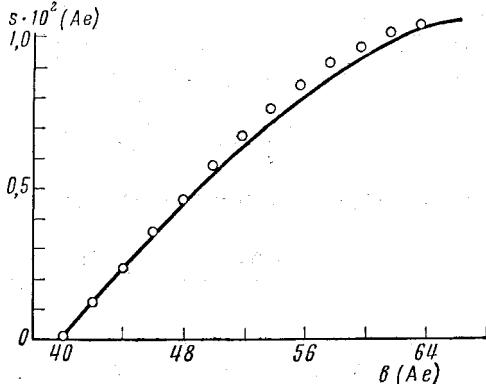


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость активационного барьера от натяжения неразорванной цепи. С увеличением L кривая сдвигается вниз по вертикали. Затушевана область, в которой лежат все кривые

Рис. 4. Зависимость натяжения неразорванной цепи от b при фиксированном L . Сплошная линия — точная величина силы, точки — значения, вычисленные по формуле (22); $L = 40$ Ае соответствующем второй границе кристалла, смещение атомов, вычисленное из бесконечной модели, составляет малую долю длины мономерного звена. Из (7) следует, что

$$\operatorname{tg} \frac{Ku_m}{4} = C \cdot \exp \left[-\frac{Ks_0}{2\kappa} (md - \rho) \right].$$

Здесь md — длина кристалла, которая, согласно [2], порядка $6d$. u_m — смещение элементов цепи на второй границе. Предполагая, что $1/4Ku_m \ll 1$, заменим тангенс первым членом его ряда, и тогда, принимая во внимание (9), получим:

$$\rho = d \cdot \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left[\frac{\pi}{2} \cdot \frac{u_m}{d} \exp \frac{Ks_0}{2\kappa} (md - \rho) \right]. \quad (24)$$

Это выражение слабо чувствительно к изменению ρ в показателе экспоненты в пределах интервала порядка d , и мы положим в экспоненте $\rho = 1/2d$. Из формулы (24) можно найти, каково максимальное ρ , при котором u_m не превосходит заданной величины. Положив $u_m/d = 0.1$, найдем, что соответствующее ρ равно $0.64 d$. Это значит, что при $\rho \leq 1/2d$ модель полубесконечного кристалла заведомо является хорошей. Как видно из формул (10) и (16)–(18), при дальнейшем вытягивании цепи из кристалла натяжение ее уменьшается и, наконец, при $\rho = d$ становится равным нулю. При этом внутри кристалла образуется точечная дислокация Френкеля — Конторовой. Однако при больших ρ $\rho > 1/2d$ существенно влияние второй границы кристалла, и вся настоящая теория становится несправедливой. Кристалл с двумя границами тоже можно рассмотреть, применив настоящую методику. Но задача усложняется, ибо решение уравнения (5) для конечного кристалла уже не выражается через элементарные функции. К тому же важно знать условия закрепления цепи вблизи второй границы. Они разные в зависимости от того, пронизывает ли

цепь кристалл, переходя из одной аморфной области в другую, или же, дойдя до второй границы, она сворачивается и снова укладывается в пределах того же кристалла. Все эти вопросы в настоящей статье не рассматриваются.

Выводы

1. Участок цепи, пересекающий аморфную область, может весьма значительно удлиниться за счет вытягивания из толщи кристалла (рис. 4). Это позволяет понять, почему при наложении нагрузки аморфная область может растянуться в полтора раза, а потом, когда нагрузку снимут, вернуться в первоначальное состояние. Подобный факт трудно осмыслять в схеме макромолекул, жестко закрепленных на границах кристаллов, когда удлинение происходит лишь за счет упругости участка цепи, лежащего в аморфной области.

2. Величина γ' оказывается близкой к этой величине, вычисленной в работе [1]. Порядок же актуальных шагрузок здесь автоматически получается таким, каким мы были вынуждены постулировать его в модели [1]. Это позволяет утверждать, что рассчитанная из настоящей схемы температурно-временная прочность будет удовлетворительно согласована с опытом, если концентрация цепей, принимающих нагрузку в аморфной области, порядка десятой доли их концентрации в кристалле.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
11 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Губанов, А. Д. Чевычелов, Физика твердого тела, 5, 2599, 1963.
2. С. Н. Журков, А. И. Слудкер, А. А. Ястребинский, Докл. АН СССР, 153, 303, 1963; Физика твердого тела, 6, 3601, 1964.
3. Т. А. Конторова, Я. И. Френкель, Ж. эксперим. и теор. физ., 8, 89, 1340, 1349, 1938; Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, Физматгиз, М., 1958, стр. 345.
4. А. Д. Чевычелов, Физика твердого тела, 5, 1394, 1963.

THEORY OF ACTIVATION BARRIER OF THERMAL BREAKAGE OF MAKROMOLECULE IN AMORPHOUS-CRYSTALLINE POLYMER

A. D. Chevychelov

Summary

It was proposed the model of the macromolecule breakage in amorphous part of the sample where there are alternating amorphous and crystalline regions and the chain passes from one crystall to another. The activation energie of macromolecule breakage for polycaproamide was calculated as function of the amorphous region size and the length of the macromolecule part in the amorphous region. The tension of the unbroken chain as function of the same two parameters was calculated.