

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1968

УДК 678. 01 : 53

К МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ ПРЕДЕЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Г. М. Бартенев, А. А. Валишин

Попытки рассчитать модуль упругости твердых полимеров при растяжении, исходя из упругих свойств отдельных макромолекул, делались неоднократно различными исследователями [1—6]. Расчеты производили для наиболее простого случая — растяжения идеального полимерного кристалла в направлении осей цепей. При этом предполагали, что макромолекулы полностью вытянуты, и их деформация происходит за счет деформации химических связей, валентных углов и поворотов звеньев под действием внешней силы. Однако в этих расчетах не принимали во внимание вклад, который вносят межмолекулярные силы, хотя роль межмолекулярного взаимодействия может быть существенной, особенно при небольших молекулярных весах. Кроме того расчеты [1—6] справедливы лишь для бесконечно большого молекулярного веса. Необходимость учета межмолекулярного взаимодействия подчеркнули Трелоар [3] и Кобеко [6].

В настоящей работе рассматривается тот же случай, что и в работах [1—6], т. е. полностью одноосно ориентированный кристаллический полимер, но с учетом межмолекулярного взаимодействия и влияния величины молекулярного веса. В чистом виде этот случай справедлив для полимеров, полученных методом направленной полимеризации в твердой фазе [7]. Полученные результаты могут быть также использованы при рассмотрении кристаллических областей в ориентированных кристаллизующихся полимерах.

В предельно одноосно ориентированном твердом полимере полностью вытянутые макромолекулы уложены в одном направлении (рис. 1). Каждую полимерную молекулу будем изображать моделью в виде сплошной упругой одномерной нити конечной длины с модулем k_1 . Расстояние между концами соседних цепей h (на рис. 1 между точками D и E) равно равновесному расстоянию ван-дер-ваальсовых (дисперсионных) связей, модуль которых k_2 . Модуль упругости отдельной цепи — это коэффициент пропорциональности между растягивающей силой и относительной деформацией; по физическому смыслу это сила, необходимая для того, чтобы увеличить длину цепи в два раза. Модуль упругости ван-дер-ваальсовых связей согласно [6] определяется из соотношения

$$k_2 = r_0 \left(\frac{d^2 W}{dr^2} \right)_{r=r_0},$$

где W — энергия взаимодействия двух концевых атомов или групп, связанных ван-дер-ваальсовыми связями, а r_0 — равновесное расстояние между ними в недеформированном состоянии. Модули k_1 , k_2 имеют размерность силы. Для упрощения будем считать, что все макромолекулы

имеют одинаковую длину a , т. е. отсутствует дисперсия по молекулярным весам. Кроме того, предполагается, что температура достаточно низка, так что влиянием теплового движения можно пренебречь, и в полимере под действием малых внешних нагрузок возникают только упругие деформации. Наш расчет относится к температуре абсолютного нуля. Практически же это температуры ниже температуры хрупкости данного материала.

При растяжении образца в направлении ориентации, кроме растяжения отдельных цепей по химическим связям и валентным углам, происходит увеличение расстояния между их концами и сдвиг цепей относительно друг друга. Этому сдвигу препятствует межмолекулярное взаимодействие между соседними перекрывающимися цепями. Такое взаимодействие считаем непрерывно распределенным по длине цепи. Параметр x , характеризующий взаимное перекрытие соседних параллельных цепей, случайным образом изменяется в пределах от 0 до $a/2$. Различные значения x равновероятны.

Рассмотрим две соседние параллельные цепи. Обозначим через z_1, z_2 координаты точек этих цепей в ненапряженном состоянии, а через $z'_1 = z_1 + u_1(z_1); z'_2 = z_2 + u_2(z_2)$ — координаты тех же точек в напряженном состоянии. Здесь u_1, u_2 — смещения точек соответственно первой и второй цепей. Та часть энергии взаимодействия цепей, которая определяется их относительным смещением, зависит лишь от абсолютной величины этого смещения. Поэтому упругая энергия взаимодействия цепей (Φ) запишется в виде:

$$\Phi = \int_{(1)} \int_{(2)} \varphi(|u_1 - u_2|) dz_1 dz_2, \quad (1)$$

где $\varphi(|u_1 - u_2|)$ — плотность энергии взаимодействия цепей, т. е. энергия взаимодействия единичных отрезков этих цепей, а интегрирование производится по координатам точек первой и второй цепи. Разложим подинтегральную функцию в ряд по степеням относительного смещения и ограничимся первыми тремя членами. Произведя интегрирование, получим:

$$\Phi = \Phi_0 + \int_{(1)} \int_{(2)} \lambda |u_1 - u_2| dz_1 dz_2 + \int_{(1)} \int_{(2)} \frac{1}{2} a |u_1 - u_2|^2 dz_1 dz_2, \quad (2)$$

где $\Phi_0 = \text{const}$ — энергия взаимодействия цепей при относительном смещении, равном нулю, λ , a — постоянные коэффициенты, появляющиеся при разложении в ряд подинтегральной функции в (1). Энергия взаимодействия цепей (1) или (2) является функционалом от $u_1(z_1), u_2(z_2)$, поэтому силы, возникающие при относительном смещении цепей, найдутся функциональным дифференцированием (1) или (2) по $u_1(z_1)$ и $u_2(z_2)$. Дифференцируя (2) по $u_1(z_1)$, получим силу, действующую на первую цепь со стороны второй. При этом для того, чтобы при отсутствии относительного смещения цепей сила обращалась в нуль, коэффициент λ должен быть равным нулю. Тогда линейная плотность сил межмолекулярного взаимодействия, действующих на первую цепь, т. е. сила, приходящаяся на единицу длины цепи равна:

$$f_1 = -a(u_1 - u_2). \quad (3)$$

Дифференцируя (2) по $u_2(z_2)$, получим линейную плотность сил, действующих на вторую цепь:

$$f_2 = -a(u_2 - u_1). \quad (4)$$

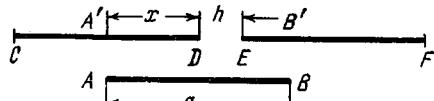


Рис. 1. Модель предельно ориентированного полимера:

AB, CD, EF — цепи длиной a ; h — расстояние между концами цепей, равное равновесному расстоянию дисперсионной связи; x — степень перекрытия соседних цепей

Константу a можно рассчитать, зная характер межмолекулярного взаимодействия (для одного частного случая расчет a приведен ниже).

Выделим в модели на рис. 1 структурный элемент $AA'B'B$, образованный какой-либо цепью AB и частью двух соседних параллельных ей цепей CD и EF , и рассмотрим упругое равновесие этого элемента.

Равновесие цепи AB описывается уравнением

$$\frac{d^2u_1}{dz^2} - \frac{a}{k_1} (u_1 - u_2) = 0. \quad (4a)$$

Здесь через $u_1(z)$ обозначено смещение точек цепи AB из первоначального ненапряженного состояния, через $u_2(z)$ — смещение точек $A'B'$. В точках D и E производная от смещения по координате, т. е. деформация du_2/dz , терпит разрыв, поэтому нельзя написать дифференциальное уравнение для всего $A'B'$. Равновесие $A'D$ и EB' описываются уравнением

$$\frac{d^2u_2}{dz^2} - \frac{a}{k_1} (u_2 - u_1) = 0 \quad (4b)$$

равновесие DE уравнением

$$\frac{d^2u_2}{dz^2} = 0. \quad (4c)$$

В точках D и E выполняются условия сопряжения, означающие непрерывность смещения $u_2(z)$ и непрерывность силы натяжения $T(z)$ в этих точках. В качестве примера запишем эти условия для точки D

$$\begin{aligned} u_2(D - 0) &= u_2(D + 0) \\ T(D - 0) &= T(D + 0) \text{ или} \end{aligned} \quad (5)$$

$$k_1 \frac{du_1}{dz} \Big|_{D-0} = k_2 \frac{du_2}{dz} \Big|_{D+0}$$

Кроме того в точках A , B , A' , B' заданы граничные условия в виде растягивающей силы. Решая уравнения (4) с учетом граничных условий и условий сопряжения, можно для $A'B'$ найти растягивающую силу T в функции деформации ε в виде $T = k \cdot \varepsilon$, где k — модуль упругости $A'B'$ с учетом взаимодействия с AB

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} \left(1 + \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \cdot \frac{1}{\gamma k_2} \cdot \frac{h}{a + h} \varphi(x, a) \right) \quad (6)$$

$$\varphi(x, a) = \frac{\frac{2ch\gamma}{2} ch\gamma \frac{a-x}{2}}{\frac{ch\gamma \frac{a}{2}}{sh\gamma a} + \gamma h \frac{sh\gamma x sh\gamma(a-x)}{sh\gamma a}}$$

Здесь k_1 — модуль отдельной цепи, k_2 — модуль отдельной дисперсионной связи между концами цепей, a — длина цепи, x — параметр, характеризующий взаимное перекрытие соседних цепей, h — расстояние между концами соседних цепей, равное равновесной длине дисперсионной связи, параметр $\gamma = \sqrt{5a/k_1}$.

Мы опускаем промежуточные выкладки, приведшие к формуле (6) — они элементарны, но очень громоздки. Умножая (6) на число цепей N , пересекающих единичную площадку поперечного сечения образца, и усредняя по всем возможным значениям параметра перекрытия x , получим

модуль упругости E для всего образца:

$$E = \frac{2N}{a} \int_0^{a/2} k(x) dx. \quad (7)$$

Имеют место предельные соотношения

$$\lim_{a \rightarrow 0} E = Nk_2, \quad \lim_{a \rightarrow \infty} E = Nk_1. \quad (8)$$

Таким образом, если молекулярный вес мал, то модуль определяется межмолекулярными силами. При большом молекулярном весе модуль предельно ориентированного полимера определяется упругостью цепей, и межмолекулярное взаимодействие в этом случае не играет роли.

Произведем численную оценку модуля упругости для капрона, основная цепь которого представляет собой чередующуюся последовательность семи атомов углерода и атома азота. В полностью вытянутом состоянии молекула капрона представляет собой плоский зигзаг. Модуль k_1 цепи капрона определяется деформацией валентных углов и химических связей. Согласно [3] его можно рассчитать по формуле:

$$k_1 = \frac{1}{\frac{\sin \varphi}{\mu_1 l} + \frac{l \cos \varphi}{\mu_2 \operatorname{tg} \varphi}}, \quad (9)$$

где μ_1 — константа жесткости химических связей, μ_2 — константа жесткости валентных углов, l — длина химической связи, φ — половина валентного угла. Численные значения параметров, входящих в (9), можно взять из работ [8—10]. Произведя вычисления по формуле (9), получим $k_1 = 3,33 \cdot 10^{-3}$ дин.

Межмолекулярное взаимодействие в капроне обусловлено, в основном, водородными связями $N-H \dots O$, расположеннымими так, как показано на рис. 2. Так как водородная связь имеет в основном электростатический характер, мы моделируем ее взаимодействием двух диполей, точечные заряды которых расположены в центрах атомов N, H, O, C (рис. 3). Потенциальная энергия взаимодействия двух диполей в функции расстояний между зарядами равна:

$$W = -\frac{e_1 e_2}{R_{OH}} + \frac{e_1 e_2}{R_{CH}} + \frac{e_1 e_2}{R_{ON}} - \frac{e_1 e_2}{R_{CN}},$$

где e_1, e_2 — заряды диполей, R_{OH} и т. д. — расстояния между зарядами. Разложим энергию W в ряд по степеням относительного смещения диполей Z и ограничимся двумя членами

$$W = -W_0 + \frac{1}{2} b z^2,$$

где

$$W_0 = e_1 e_2 [L^{-1} + (L + l_1 + l_2)^{-1} - (L + l_1)^{-1} - (L + l_2)^{-1}],$$

$$b = e_1 e_2 [L^{-3} + (L + l_1 + l_2)^{-3} - (L + l_1)^{-3} - (L + l_2)^{-3}]$$

Сила, действующая между диполями, равна

$$-\frac{dW}{dz} = -bz.$$

Таким образом, сила действующая между двумя соседними макромолекулами, благодаря наличию водородной связи, в первом приближении пропорциональна относительному смещению молекул и стремится вернуть их в первоначальное несдвинутое положение (когда $z = 0$). Эта сила сосредоточена в месте нахождения водород-

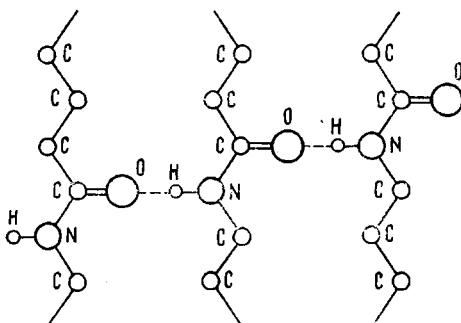
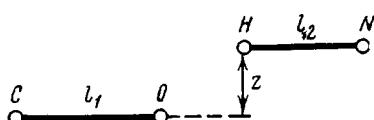


Рис. 2. Схема молекулярной структуры капрона по [8]

ной связи. Мы распределяем ее равномерно вдоль мономерного звена, длина которого $d = 10 \text{ \AA}$. Коэффициент a , характеризующий плотность межмолекулярного взаимодействия, равен $a = b / d$. Значения параметров, необходимых для расчета a , приведены в [8]. Получаем $a = 3,07 \cdot 10^{10} \text{ дин}/\text{см}^2$.

Значения остальных параметров, входящих в формулы (6) и (7), можно взять из [6], где $k_1 = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ дин}$, $k_2 = 10^{-4} \text{ дин}$, $n = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $\gamma = 6,80 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$. В кристалле капрона площадь поперечного сечения одной молекулы равна $17,7 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ [11]. Отсюда число цепей N , пересекающих площадку в 1 см^2 поперечного сечения образца, равно



$$N = \frac{1}{17,7 \cdot 10^{-16}} = \\ = 5,65 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$$

Рис. 3. Электростатическая модель водородной связи

l_1, l_2 — плечи диполей CO и NH; заряды диполей соответственно равны l_1 и e_2 . По формулам (6) и (7) был рассчитан модуль упругости предельно ориентированного капрона для различного молекулярного веса. Результаты показа-

ны на рис. 3. При увеличении молекулярного веса модуль возрастает, стремясь к предельному значению, соответствующему бесконечно длинным цепям. В этом предельном случае межмолекулярное взаимодействие не оказывает никакого влияния на модуль, и он определяется лишь упругими свойствами отдельных макромолекул. Максимальное значение модуля упругости капрона, соответствующее бесконечно большому молекулярному весу, равно $18\,800 \text{ кГ}/\text{мм}^2$. Сравнение с экспериментальными значениями модуля кристаллических областей различных полимеров, полученных Сакурада с сотр. [12], показывает, что наше значение близко к значению модуля полиэтилена и поливинилового спирта, молекулы которых также представляют собой плоский зигзаг и входят в кристалл, полностью вытянутыми. В то же время полученное нами значение значительно больше значения модуля кристаллических областей капрона — $2500 \text{ кГ}/\text{мм}^2$, полученного Сакурада. Как отмечают авторы [12] модуль капрона имеет весьма низкое значение, хотя можно было ожидать, что эта величина будет ближе к значению модуля полиэтилена и поливинилового спирта. Они объясняют это тем, что в их образцах молекулы капрона в кристалле не были полностью вытянуты. Мы использовали данные работы [11], согласно которой молекулы капрона в кристалле полностью вытянуты и поэтому, естественно, получили значение модуля капрона, близкое к модулю полиэтилена.

Несмотря на то, что для ориентированных полимеров (аморфных и кристаллических) очевидна анизотропия модуля упругости вдоль и поперек оси ориентации, экспериментальные результаты противоречивы. Сакурада и др. [12] обнаружили анизотропию модуля кристаллических областей ряда полимеров. На эту анизотропию указывает также Степанов [13]. С другой стороны Лайус и Кувшинский [14], измеряя модуль упругости аморфного поливинилацетата вдоль вытяжки и поперек, не обнаружили различия модулей. Не обнаружил анизотропию модуля также и Лазуркин [15]. По-видимому, отрицательные результаты опытов Лайуса

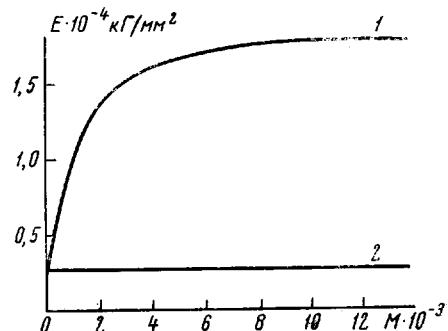


Рис. 4. Зависимость модуля упругости E предельно ориентированного капрона от молекулярного веса M : 1 — вдоль осей цепей, 2 — в поперечном направлении

и Кувшинского и Лазуркина объясняются тем, что они работали с недостаточно ориентированными образцами (например, в опытах Лайуса и Кувшинского использовались образцы со степенями вытяжки от 1 до 10, что по-видимому, недостаточно).

Оценим модуль упругости E' предельно ориентированного капрона в направлении, перпендикулярном оси ориентации. Он определяется водородными связями и, по-видимому, слабо зависит от молекулярного веса, поэтому дальнейшие рассуждения относятся к капрону с бесконечно большим молекулярным весом. Согласно [6], модуль упругости одной водородной связи равен $5,6 \cdot 10^{-4}$ дин/связь. Расстояние между соседними водородными связями в макромолекуле капрона равно 8,6 Å, а межмолекулярное расстояние между соседними параллельными цепями примерно равно 4 Å [11]. Тогда число водородных связей, приходящихся на 1 см² равно $1 / 8,6 \cdot 10^{-8} \cdot 4 \cdot 10^{-8} = 4,65 \cdot 10^{14}$ см⁻². Искомый модуль $E' = 5,6 \cdot 10^{-4} \cdot 4,65 \cdot 10^{14} = 2600$ кГ/см². К сожалению, эту цифру не с чем сравнить, поскольку экспериментально модуль кристаллического капрона в поперечном направлении, по-видимому, не измеряли.

Выводы

1. Рассчитан модуль упругости предельно одноосно ориентированного полимера вдоль оси ориентации с учетом межмолекулярного взаимодействия и влияния величины молекулярного веса.
2. На примере предельно ориентированного капрона исследована зависимость модуля упругости от молекулярного веса. Показано, что при небольших молекулярных весах межмолекулярное взаимодействие существенно влияет на величину модуля упругости. При большом молекулярном весе модуль определяется упругостью макромолекул, и межмолекулярное взаимодействие не влияет на величину модуля.
3. Произведена оценка модуля упругости предельно ориентированного капрона в направлении, перпендикулярном оси ориентации.

Проблемная лаборатория
физики полимеров
Московского государственного
педагогического института
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
27 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. K. H. Meyer, W. Lotmar, *Helv. chim. acta*, **19**, 68, 1936.
2. W. J. Lyons, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1429, 1958.
3. L. R. G. Treloar, *Polymer*, **1**, 95, 279, 290, 1960.
4. T. Shimanouchi, M. Asahina, S. Enomoto, *J. Polymer Sci.*, **59**, 93, 1962.
5. M. Asahina, S. Enomoto, *J. Polymer Sci.*, **59**, 101, 113, 1962.
6. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
7. А. И. Слудкер, А. Е. Громов, В. С. Пшежецкий, Физики твердого тела, **6**, 456, 1964.
8. А. И. Губанов, А. Д. Чевычелов, Физика твердого тела, **5**, 2599, 1963.
9. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, II, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 362.
10. C. Liang, S. Krimm, A. Sutherland, *J. Chem. Phys.*, **25**, 543, 1956.
11. D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith, *J. Polymer Sci.*, **27**, 159, 1955.
12. Сакурода, Ито, Накамае, Химия и технология полимеров, 1964, № 10, стр. 19.
13. А. В. Степанов, Ж. экспер. и теорет. физики, **19**, 973, 1949.
14. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., **3**, 215, 1961.
15. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.

TO MOLECULAR THEORY OF ELASTICITY OF ULTIMATELY ORIENTED POLYMERS

G. M. Bartenev, A. A. Valishin
Summary

Elasticity modulus of ultimately uniaxially oriented polymer along orientation axis with account for intermolecular forces and molecular weight is calculated. On the example of oriented polycaproamide the dependence of modulus on molecular weight is studied. Numerical estimation of elasticity modulus of ultimately oriented polycaproamide in crosssection direction is carried out.