

УДК 541.64:539.199

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ «ПРОХОДНЫХ ЦЕПЕЙ»
НА ПОДВИЖНОСТЬ В ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРАХ**

Будтоз В. П.

Предложена модель, описывающая изменение локальной подвижности в аморфной фазе частично-кристаллического полимера при удлинении образца. Рассмотрены данные по ЯМР и диффузии низкомолекулярных веществ. Произведена оценка вероятности образования проходной цепи и рассчитана функция распределения по длинам проходных молекул.

Хорошо известно, что основные виды молекулярного движения, определяющие релаксационные свойства и массоперенос в частично-кристаллических полимерах, реализуются в аморфной фазе этих материалов. Естественно ожидать, что наличие в аморфной фазе проходных цепей, изменение их числа при вариации внешних и внутренних параметров системы должно найти отражение и на подвижности элементов аморфной фазы.

В работе [1] на основе известных морфологических представлений о структуре частично-кристаллических полимеров [2, 3] была предложена модель, позволяющая качественно и полуколичественно описать вероятность образования проходной цепи, рассчитать число напряженных проходных цепей, изменение этой величины при растяжении с большой или малой скоростью деформации.

В этой работе рассматривается, каким образом изменение числа напряженных проходных цепей при растяжении образца может проявиться в изменении подвижности элементов аморфной фазы частично-кристаллических полимеров.

Описание модели. В качестве модели элемента структуры частично-кристаллического материала рассматриваются чередующиеся кристаллические и аморфные зоны (микрофибриллы) (рис. 1). Межфибриллярные прослойки анализируются так же, как аморфные внутрифибриллярные прослойки, но с другой плотностью проходных цепей. При этом в зависимости от химического строения и условий подготовки образца соотношение и структура внутри- и межфибриллярных аморфных прослоек может быть различна [4, 5].

Для вероятности W_n образования проходной цепи между двумя ламелями ранее [6] было получено

$$W_n \approx \frac{a}{m^3} e^{-\frac{a}{m^2}(n-1)} \quad m < n < n_{\max}, \quad (1)$$

где n — длина проходной цепи, m — величина аморфной зоны, n_{\max} — максимальная длина проходной цепи. Здесь n_{\max} — эмпирический параметр (размеры выражены в единицах сегментов цепи); a, b — численные коэффициенты, зависящие от условия кристаллизации, внешней нагрузки и кратности вытяжки. В простейшем случае $a \approx 4,6$, $b \approx 0,5$ [6].

При деформации образца существенную роль играют напряженные проходные цепи, т. е. цепи, длина которых равна расстоянию между кристаллитами. Было высказано предположение, что при деформации цепи на единицу расстояния цепь может либо разорваться, либо в результате изменения конформации или «проскальзывания» в кристаллите длина цепи увеличивается и станет равной $m+1$. Тогда число (вероятность) P_k напряженных проходных цепей при деформации k равна [1]

$$P_k = \kappa^k W_m \frac{1 - e^{-\beta(k+1)}}{1 - e^{-\beta}}, \quad (2)$$

где κ — вероятность цепи не быть разорванной при растяжении на единицу расстояния, $\beta = a/m^2 + \ln \kappa$. Если учесть тот факт, что цепь может вхо-

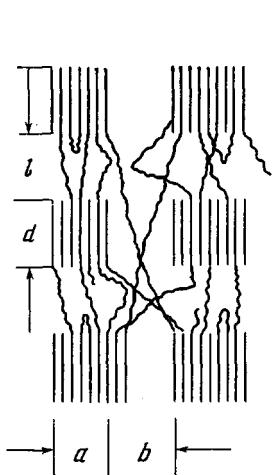


Рис. 1

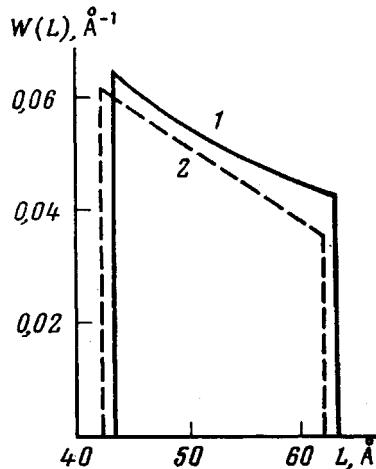


Рис. 2

Рис. 1. Модель частично-кристаллического материала:

a — размер микрофибриллы, b — расстояние между фибриллами, d — толщина ламели, l — толщина аморфной фазы

Рис. 2. Функция распределения по длинам проходных молекул: 1 — экспериментальная [10], 2 — теоретическая

дить несколько раз в аморфные прослойки, то в соотношении (2) появится множитель $\left(1 - \frac{m+k}{L} \ln \frac{\gamma}{L}\right)$ где L — полная контурная длина, γ — численный коэффициент: $\gamma \ll L$.

В случае малых $|\beta k| < 1$ и $\kappa \sim 1$ соотношение (2) упрощается

$$P_k \approx W_m (1+k) \left\{ 1 - \frac{k}{2} \left(1 - \kappa + \frac{a}{m^2} \right) + \dots \right\} \quad (3)$$

Изменение сегментальной подвижности аморфной фазы при растяжении. Исследование спектров ЯМР ориентированных аморфно-кристаллических полимеров позволяет судить о подвижности цепей в этих материалах [7, 8]. Действительно, спектры ЯМР при температуре эксперимента выше температуры стеклования состоят обычно из двух компонент. Пло-

щадь узкой компоненты спектра пропорциональна числу звеньев, участвующих в микробрауновском движении. Было обнаружено [8, 9], что при фиксированной температуре доля подвижных звеньев C уменьшается с ростом деформации ϵ образца ($\epsilon \approx 20-30\%$). В работе [10] анализируется процесс растяжения цепи с закрепленными концами и показывается, что единичный акт торможения (гаш-транс-переход) охватывает по крайней мере участок цепи длиной 15–20 Å, т. е. соизмеримый с расстоянием между кристаллитами в фибрилле. Отсюда следует, что изменение доли подвижных звеньев C должно коррелировать с изменением числа напряженных проходных цепей при деформации образца. Таким образом

$$C_\lambda = C_0 - P_k,$$

где C_0 – величина C для предварительно нерастянутого образца. В работах [9, 10] исследовался ориентированный полиамид-6, кратность предварительной вытяжки $\lambda_0 = 5,2$. Тогда для изменения C при деформации ϵ имеем

$$\Delta C = C_{\lambda_0} - C_{\lambda_0(1+\epsilon)} \approx \frac{\epsilon}{1-\alpha} m \lambda_0 W_m, \quad (4)$$

где $\epsilon/(1-\alpha)$ – деформация аморфной прослойки, α – степень кристалличности, $\lambda_0 = (m+k)/m$. Сопоставление соотношения (4) с экспериментальными данными показывает, что оно описывает функциональную зависимость $\Delta C \sim \epsilon$, а величины $[m/(1-\alpha)]W_m$ равны 0,06; 0,12; 0,18; 0,2; 0,2 при 170, 150, 130, 110, 90° соответственно. При 150° $\alpha \sim 0,7$ [10], что дает $mW_m \approx 0,04$.

В работе [10] по зависимости C от ϵ рассчитывалась функция распределения W_L проходных цепей по длинам (рис. 2). Пунктир на рис. 2 – теоретическая зависимость gW_n от n (формула (1)) при $a/m^2 = 0,45$; $m = 5,6$; $n_{\max} = 8,5$, длина сегмента равна 7,2; g – нормирующий множитель, взятый для совмещения начальных точек ($g=3$) *. Видно достаточно хорошее соответствие экспериментальных и теоретических результатов, а параметры теоретической функции распределения имеют вполне разумные значения.

Коэффициент диффузии. Рассмотрим коэффициент диффузии низкомолекулярных веществ в частично-кристаллическом полимере. Будем считать, что диффузия идет по аморфной зоне полимера. Примем также, что коэффициент диффузии по внутрифибрillарной аморфной зоне равен D_{ab} , а по межфибрillарной – D_{am} . Тогда при заданной структуре вещества (рис. 1) ** коэффициент диффузии при диффузии параллельно направлению фибриллы $D_{||}$ равен

$$D_{||} = D_{am} \frac{b(2a+b)}{(a+b)^2}. \quad (5)$$

В перпендикулярном направлении D_{\perp} равно

$$D_{\perp} = D_{am} \frac{b(l+d) + laD}{(a+b)^2}, \quad (6)$$

где $D = \frac{(a+b)D_{ab}}{D_{ab} \cdot b + D_{am} \cdot a}$. В случае $D_{ab} = D_{am}$ формулы (5) и (6) переходят

* Напомним, что W_n – вероятность образования, а W_L – нормированная функция распределения.

** Считаем, что ламель в поперечном сечении квадрат: $a \times a$.

в соотношения, полученные ранее [11]. При выводе соотношений (5), (6) мы не учитывали непараллельности диффузионного потока (структурных единиц). Кроме того, необходимо помнить, что величины a , b , l , d являются эффективными параметрами, так как резкой границы между аморфной и кристаллической фазами не существует. Различие между $D_{\text{ав}}$ и $D_{\text{ам}}$ связано с различием свободных объемов во внутри- и межфибриллярных аморфных зонах. Воздействие внешнего напряжения, например вытяжки, может приводить к существенному различию в $D_{\text{ав}}$ и $D_{\text{ам}}$. Однако таких экспериментальных данных пока нет, и в дальнейшем мы будем считать, что $D_{\text{ав}}=D_{\text{ам}}$.

Рассмотрим изменение коэффициента диффузии D_a при деформации. При малых относительных деформациях можно считать, что перестройки структурных единиц не происходит, наблюдается только растяжение аморфных зон и, следовательно, замедление микроброуновского движения в аморфной фазе. Известно, что коэффициент диффузии определяется долей свободного объема f , т. е.

$$D_a = A e^{-B/f}, \quad (7)$$

где A и B — константы. Примем, что напряженная проходная цепь не дает вклада в долю свободного объема, т. е. доля свободного объема f_k при деформации k равна

$$f_k = f_0(1 - P_k), \quad (8)$$

где f_0 — доля свободного объема недеформированного образца.

Тогда отношение коэффициентов диффузии при λ_0 и $\lambda_0(1+\varepsilon)$ равно

$$\ln \frac{D_{\lambda_0}(1+\varepsilon)}{D_{\lambda_0}} \simeq - \frac{B}{f_0} \frac{m\lambda_0}{1-\alpha} \varepsilon W_m, \quad (9)$$

т. е. коэффициент диффузии в аморфной фазе будет падать с ростом деформации.

Однако кроме разобранного влияния деформации на коэффициент диффузии возможны и другие эффекты. Так, для частично-кристаллических тел известно, что коэффициент Пуассона μ отличен от 0,5, и, следовательно, при деформации объем образца может возрастать. Однако нам кажется, что такое увеличение объема образца вряд ли можно полностью связывать с увеличением свободного объема аморфной фазы, как это делается в [12]. Кроме того, при деформации (особенно при вытяжке) могут наблюдаться изменения размеров кристаллитов и образование микротрешин, что несомненно скажется и на величинах D_{\parallel} и D_{\perp} .

В работе [4] исследовалась диффузия красителя в волокна найлона-6. При этом с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновых лучей определялась морфология образцов при различных степенях вытяжки. Коэффициент диффузии в аморфной зоне рассчитывался по соотношениям (5) и (6) при $D_{\text{ам}}=D_{\text{ав}}=D_a$. Было показано, что D_a изменяется от 52 до $2,7 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, тогда как D_{\perp} изменялось от 20 до 1,45, а D_{\parallel} — от 8,6 до 1,3 при изменении кратности вытяжки от 3 до 5,35. Величины $d \lg D/d\lambda$ имеют значения 0,55 для D_a , 0,49 для D_{\perp} и 0,35 для D_{\parallel} .

В других работах при исследовании зависимости D от λ не проводилось измерение структурных параметров образцов, поэтому можно только оценить порядок величин $d \lg D/d\lambda$: 0,15 и 0,03 * [13]; 0,5—0,2 [14], 0,05—0,2 [15].

Обычно величины $B \sim 1$, $f_0 \sim 0,10$ при температуре на 100 — 150° выше T_c . Тогда, используя формулу (9), по данным [4] получаем $mW_m = 0,04$, по данным других авторов $mW_m = 0,006$ — $0,04$. Видно, что эти значения mW_m

* Меньшее значение (0,03) получено для сильно растянутых пленок ($\lambda > 10$).

блики к величинам, полученным из исследований ЯМР (см. предыдущий раздел).

Очень интересные данные приведены в работе [16], где методом меченых атомов исследовался процесс самодиффузии полизопрена ($M = (8,6-31) \cdot 10^3$) в натуральный каучук. На рис. 3 в приведенных координатах даны зависимости D от удлинения каучука. При этом аналогичные зависимости D от ε были получены и при диффузии в вулканизат. Изменения объема наблюдались в пределах $10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$ при $\varepsilon > 2$. В первом приближении растянутый каучук можно сопоставить с растянутой аморфной фазой частично-кристаллического полимера. Действительно, $\lg D$ уменьшается также линейно с ростом ε , при этом $d \lg D/d\varepsilon = 0,7$ и практически не зависит от ММ диффундирующей макромолекулы. Независимость этой величины от ММ является подтверждением того, что растяжение в основном влияет на скорость локального движения*. Величина $d \lg D/d\varepsilon = 0,7$ близка к верхней границе интервала значений, полученных для частично-кристаллических полимеров.

Таким образом, в работе проведено моделирование влияния процесса деформации на микроброуновское движение в аморфной фазе частично-

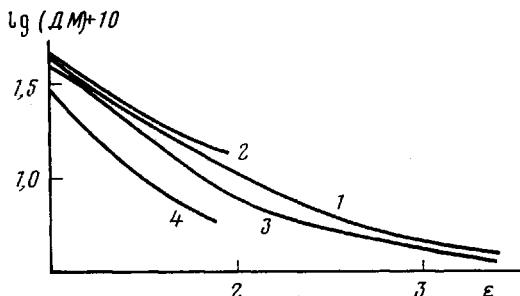


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии цепей каучука от удлинения по данным работы [16]. $M \cdot 10^3 = 8,6$ (1), 17 (2), 25 (3) и 31 (4)

кристаллических полимеров с использованием представления о напряженных проходных цепях. Несомненно, более четкие измерения морфологических параметров позволят провести дальнейшее уточнение модели.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
23 XI 1979

Литература

1. В. П. Будтог, Высокомолек. соед., A23, № 1, 1981.
2. В. А. Марухин, Л. П. Мясникова, Надмолекулярная структура полимеров, «Химия», 1977.
3. A. Peterlin, J. Polymer Sci., C 32, 297, 1971; J. Macromolec. Sci., B8, 83, 1973; Internat. J. Fract., 11, 761, 1975.
4. D. Prevorsek, P. Harget, R. Sharma, A. Reinschuessl, J. Macromolec. Sci., B8, 127, 1973.
5. Г. Б. Шпаковская, М. А. Мартынов, А. М. Лобанов, Е. А. Леоско, П. А. Ильченко, О. С. Романовская, Высокомолек. соед., A17, 1899, 1975.
6. В. П. Будтог, Е. Л. Виноградов, Л. М. Терентьев, Высокомолек. соед., A19, 368, 1977.
7. С. Н. Журков, Е. А. Егоров, Докл. АН СССР, 152, 1155, 1963.
8. E. Fischer, H. Godder, W. Piesczek, J. Polymer Sci., C 32, 149, 1971.
9. Е. А. Егоров, В. В. Жиженков, Высокомолек. соед., A10, 451, 1968.
10. В. В. Жиженков, Е. А. Егоров, В. С. Куksenko, Сб. Структура и свойства полимерных материалов, Рига, 1979, стр. 144.
11. R. Barrer, J. Petropulos, Proc. J. Appl. Phys., 12, 691, 1961.
12. A. Peterlin, J. Macromolec. Sci., B11, 57, 1975.
13. J. Williams, A. Peterlin, J. Polymer Sci., A2, 9, 1483, 1971.
14. Y. Takagi, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3887, 1965.

* Об отсутствии влияния узлов флуктуационной сетки на диффузионное движение см. [17].

15. Н. М. Эмануэль, Высокомолек. соед., А20, 2653, 1978.
16. Г. М. Захаров, Высокомолек. соед., 7, 453, 1965.
17. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., А20, 2675, 1978.
-

SIMULATION OF THE INFLUENCE OF «TIE MOLECULES»
ON THE MOBILITY IN PARTIALLY CRYSTALLINE POLYMERS

Budtov V. P.

Summary

The model describing the change of local mobility in the amorphous phase of partially crystalline polymer during the elongation of the sample is proposed. The data of NMR study and of the diffusion of low-molecular substances are given. The probability of the tie chain formation is estimated, and the length distribution function for them is calculated.
