

УДК 541.64:539.3

© 1990 П. М. Пахомов, Е. А. Егоров, В. В. Жиженков,  
А. С. Чеголя

## МИКРОПРОЦЕССЫ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ДЕФОРМИРОВАНИЕ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Методами ПМР и ИК-спектроскопии исследовано деформационное поведение ориентированных волокон из ПА-6. Получено теоретическое выражение для диаграммы растяжения, учитывающее количество и функцию распределения проходных цепей по длинам и разрывы макромолекул. Кривую растяжения определяет не только деформация аморфных прослоек, но и уровень межмолекулярного взаимодействия в образце.

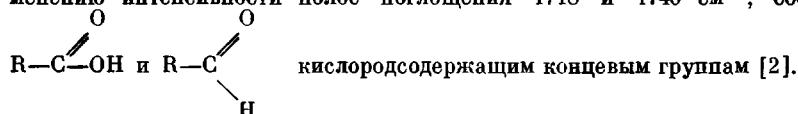
Диаграммы растяжения полимеров определяются микропроцессами, протекающими при деформировании на разных масштабных и структурных уровнях. Было показано [1], что макродеформация гибкоцепных ориентированных полимеров в идеализированном случае примерно равна сумме деформаций внутрифибриллярных аморфных областей. Идеализация заключалась в том, что полимер рассматривался как совокупность равнотягнутых микрофибрил с последовательно чередующимися аморфными и кристаллическими участками. Пластические эффекты, например проскальзывание фибрилл друг относительно друга, исключали из рассмотрения. Реальные полимеры в той или иной степени отличаются от такой упрощенной модели. Отличия от «идеальности» могут оказать определяющее влияние на величину модуля упругости, форму диаграммы растяжения, а также на усадку волокон, старение, влияние активных сред и т. п., поскольку они отражают межмолекулярное взаимодействие. Но даже и для идеализированной модели невозможно предсказать диаграмму растяжения, если неизвестны детали строения аморфных областей, в первую очередь количество и разнодлинность проходных цепей.

Цель данной работы — на примере ПА-6 исследовать деформационное поведение ориентированных гибкоцепных волокон, сравнить его с предсказанным для идеализированной модели и на основании такого сравнения сделать выводы о реальных микропроцессах, определяющих макроскопические механические свойства волокон.

Исследовали ориентированные волокна ПА-6 с кратностью вытяжки 6,0, находившиеся перед испытанием в атмосферных условиях в течение 1 сут.

Диаграммы растяжения  $\sigma(\epsilon)$  и зависимости модуля упругости  $E$  от относительной деформации  $\epsilon$  при комнатной температуре были получены с помощью разрывной машины «Инстрон» по стандартной методике.

Молекулярные разрывы оценивали с помощью метода ИК-спектроскопии по изменению интенсивности полос поглощения  $1718$  и  $1740\text{ см}^{-1}$ , соответствующих



Для определения разнодлинности проходных цепей в аморфных областях микрофибрил использован метод ПМР широких линий [3]. Выше температуры стеклования  $T_g$  в ПМР-спектре полимера присутствует узкая компонента. Ее доля в общей площади спектра равна числу полимерных звеньев  $c_m$ , участвующих в микроброуновском движении. С повышением температуры  $c_m$  нарастает: новые цепи в аморфных областях начинают проявлять высокую эластичность.

Растягивающая нагрузка вызывает уменьшение  $c_m$  (происходит механическое

стеклование аморфных областей). Механическое стеклование связывается с обединением конформационного набора в проходных цепях при их растяжении [4]. Пусть все аморфные области идентичны, а разнодлинность цепей в них описывается функцией распределения по длинам  $W(l)$ . По мере деформирования полимера при постоянной температуре (выше  $T_c$ ) сначала наиболее короткие, а затем все более длинные цепи теряют микроброуновскую подвижность из-за уменьшения количества возможных конформаций ниже определенного предела и начинают давать вклад не в узкую, а в широкую компоненту ПМР-спектра. Так, по изменению  $c_m$  можно оценить разнодлинность цепей. Температурная зависимость  $c_m(T)$  также содержит информацию о разнодлинности цепей: при нарастании температуры в узкую компоненту дают вклад сначала наиболее «провисающие» (длинные) цепи, а затем все более короткие. Для идеализированной фибрillярной модели полимера можно записать [3, 5]

$$c_m(\varepsilon, T) = A \int_{l_{kp}(\varepsilon, T)}^{\infty} l W(l) dl, \quad (1)$$

где  $A$  – нормировочный множитель;  $l_{kp}$  – критическая длина цепи, равная  $r(\varepsilon)/\beta_{kp}(T)$ ;  $r$  – расстояние между соседними кристаллитами вдоль микрофибриллы, зависящее от деформации образца;  $\beta_{kp}$  – критическая степень распрямленности цепи (микроброуновское движение цепи возможно только при  $r/l < \beta_{kp}$ ). Способ расчета зависимости  $\beta_{kp}(T)$  и ее вид для ПА-б приведены в работе [3].

Таким образом, функция распределения цепей по длинам может быть рассчитана двумя способами: по экспериментальной зависимости  $c_m(\varepsilon)_{T=\text{const}}$  или же  $c_m(T)_{\varepsilon=\text{const}}$  (обозначим их соответственно  $W_e$  и  $W_t$ ). Если строение и деформируемость полимера адекватно описываются идеализированной моделью, то  $W_e$  и  $W_t$  должны совпадать. Некоторые их различия свидетельствуют о неполной адекватности модели и реальной системы. Наконец, полное расхождение  $W_e$  и  $W_t$  означает, что данная модель не может быть использована [3].

На рис. 1 приведены диаграмма растяжения  $\sigma(\varepsilon)$  образцов при комнатной температуре (кривая 1) и зависимость модуля упругости  $E = \partial \sigma / \partial \varepsilon$  от деформации  $\varepsilon$  (кривая 2). На заключительных стадиях деформирования резко нарастало количество разрывов макромолекул [6] (кривая 3). Экспериментальные зависимости  $c_m$  от деформации и температуры принципиально не отличаются от приводимых ранее [5].

Функции распределения по длинам  $W_e$  и  $W_t$ , рассчитанные с использованием выражения (1) по данным ПМР, приведены на рис. 2 (функции нормированы на единицу; длины выражены в относительных единицах  $l/r_0$ , где  $r_0$  – исходная длина аморфной области). При вычислении введена поправка на разрывы цепей в процессе испытаний [7], поэтому обе приведенные функции распределения соответствуют исходному состоянию полимера (до нагружения). Предполагается, что разнодлинность цепей не меняется при понижении температуры, а функция распределения характеризует аморфные области и при температурах ниже  $T_c$ .

Как видно,  $W_e$  и  $W_t$  близки по форме, но различия между ними все же наблюдаются. Допустим, что идеализированная модель строения может быть принята как первое приближение. Цель анализа экспериментальных данных – оценить отклонение от идеальности. В дальнейшем будем использовать только  $W_t$  (без индекса). Для нахождения этой функции не требуется априорного задания связи между макро- и микродеформацией, поэтому неучтенная пластическая деформация не влияет на  $W_t$ , но может искажить  $W_e$  [3].

На рис. 2 по оси абсцисс кроме основной приведена вторая шкала:  $x = (l/r_0) - 1$ . Величине  $x$  может быть придан смысл относительной деформации аморфной прослойки. Пусть прослойка деформирована на некоторую величину  $x_i$ , тогда цепи, имеющие длину  $l_i = r_0(1+x_i)$ , окажутся полностью распрямленными, более короткие цепи будут упруго натянутыми (или же разорванными), а более длинные останутся изогнутыми.

В дальнейшем будем пренебрегать энтропийными силами и учитывать только упругие силы, обусловленные деформацией химических связей скелета цепи. Тогда при растяжении аморфных прослоек на величину  $x_i$  в силовые константы полимера будет вносить вклад только левая по отношению к  $x_i$  часть распределения.

Так как в первом приближении (без учета проскальзывания) при некоторой текущей макродеформации  $\varepsilon$  относительная деформация аморфных

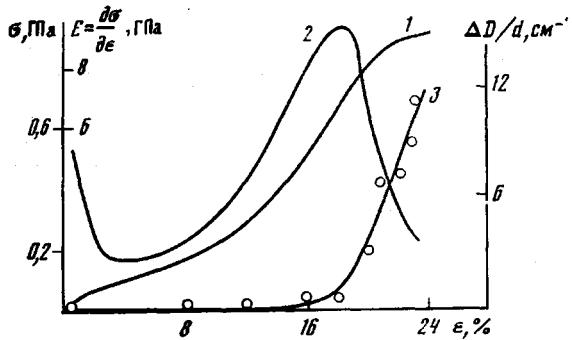


Рис. 1

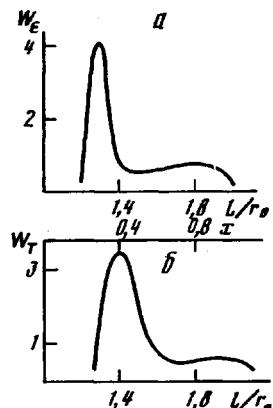


Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма нагрузка – удлинение (1), зависимость модуля упругости от деформации (2) и кривая накопления молекулярных разрывов (3) при растяжении ориентированного волокна ПА-6

Рис. 2. Функции распределения проходных цепей по длинам в аморфных областях ориентированного волокна ПА-6, полученные из деформационной (а) и температурной (б) зависимостей  $c_m$

прослоек составит [1]

$$\varepsilon_\mu = \frac{\varepsilon}{1-\alpha} \quad (2)$$

( $\alpha$  – доля кристаллита в большом периоде, равная 0,6), то упруго растянутыми окажутся цепи длиной  $l < r_0(1+\varepsilon_\mu)$ ; разрывы коротких цепей пока исключим из рассмотрения. Относительная упругая деформация цепей, соответствующих координате  $x_i$  в распределении (рис. 2, б), будет равна  $(\varepsilon_\mu - x_i)/(1+x_i)$  при  $x_i < \varepsilon_\mu$ , а растягивающее напряжение, приложенное к цепи, равно  $E_\mu[(\varepsilon_\mu - x_i)/(1+x_i)]$ , здесь  $E_\mu$  – модуль упругости проходной цепи в аморфной области.

Просуммировав по всем упруго растянутым цепям распределения, получим выражение для диаграммы растяжения (без учета разрывов)

$$\sigma^{\text{теор}}(\varepsilon) = E_\mu q \int_0^{\varepsilon_\mu} W(x) \frac{\varepsilon_\mu - x}{1+x} dx, \quad (3)$$

где  $q$  – доля проходных цепей, которая может быть оценена из распределения по длинам как [5]

$$q = \left\langle \frac{r_0}{l} \right\rangle \frac{\rho_a}{\rho_k} \quad (4)$$

Здесь  $\rho_a/\rho_k$  – отношение плотностей аморфных и кристаллических областей; отношение  $r_0/l$  берется усредненным по распределению.

Для получения теоретической зависимости  $E^{\text{теор}}(\varepsilon)$  достаточно проанализировать формулу (3) по  $\varepsilon$  с учетом выражения (2).

Легко видеть, что формула (3) не может описать уменьшение наклона зависимости  $\sigma(\varepsilon)$  или спад  $E(\varepsilon)$  при больших деформациях, которые наблюдаются на опыте. Это естественно, так как в формуле (3) не учтены разрывы цепей, происходящие при растяжении.

Допустим, что цепи рвутся при достижении предельной относительной упругой деформации  $\delta$ . Тогда при деформации аморфной прослойки  $\varepsilon_\mu$  разорванными окажутся те цепи из распределения, для которых  $x \leq (\varepsilon_\mu - \delta)/(1+\delta)$ . Эти цепи перестают нести нагрузку, поэтому из правой части формулы (3) следует вычесть вклад от разорвавшихся цепей; он описывается уравнением типа (3), но с верхним пределом  $(\varepsilon_\mu - \delta)/(1+\delta)$ .

Тогда в общем виде, имея в виду выражение (2), получим

$$\sigma^{\text{teor}}(\varepsilon) = E_\mu q \int_B^{\varepsilon_\mu} W(x) \frac{\varepsilon_\mu - x}{1+x} dx, \quad (5)$$

где

$$B = \begin{cases} 0 & \text{при } \varepsilon_\mu \leq \delta \text{ (разрывов нет)} \\ \frac{\varepsilon_\mu - \delta}{1 + \delta} & \text{при } \varepsilon_\mu > \delta \end{cases}$$

Величина  $\delta$  по разным оценкам лежит в пределах 0,1–0,2 [8–10]. Примем наименьшее значение, при котором наблюдалось хорошее согласие между ПМР и рентгеновскими данными [8]. Тогда общее количество разрывов при больших деформациях, рассчитанное и экспериментальное, хорошо согласуется.

После дифференцирования выражения (5) по  $\varepsilon$  получим

$$E^{\text{teor}}(\varepsilon) = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{d\sigma}{d\varepsilon_\mu} \frac{d\varepsilon_\mu}{d\varepsilon} = \frac{E_\mu q}{1-\kappa} \left[ \int_B^{\varepsilon_\mu} W(x) \frac{dx}{1+x} - \frac{\delta}{1+\delta} W(B) \right] \quad (6)$$

Зависимости (5) и (6) могут быть рассчитаны с точностью до множителя  $E_\mu$ . Принимать  $E_\mu$  равным модулю упругости кристаллитов не следует. Согласно работе [11], даже небольшие искривления цепи (отличие от транс-зигзага) значительно снижают модуль упругости. Так, сокращение цепи относительно длины транс-зигзага на 1,3% снижает модуль почти на порядок. В аморфных областях трудно ожидать, что распрымленные проходные цепи окажутся идеальными транс-сегментами: возможно скручивание плоскости транс-зигзага, наличие кинков, смещение концов закрепления цепи относительно оси вытяжки в пределах поперечного размера кристаллитов и т. д. Следовательно,  $E_\mu$  должен быть ниже, чем модуль упругости цепи в кристалле. Оценим его следующим образом. Теоретическая зависимость  $\sigma^{\text{teor}}(\varepsilon)$ , рассчитанная по уравнению (5), имеет максимум, который определяется балансом между разрывами и вновь подключающимися длинными цепями. Наложим условие: максимальное значение рассчитанной кривой  $\sigma^{\text{teor}}$  должно быть равно наибольшему экспериментально наблюдаемому значению  $\sigma$  на рис. 1 (кривая 1), т. е.  $\sigma_{\text{макс}}^{\text{теор}} = 0,9$  ГПа. Отсюда следует, что  $E_\mu = 70$  ГПа (величина вполне разумная при сравнении с модулем упругости кристаллита ПА-6, равным 200 ГПа [11]).

Теоретические зависимости  $\sigma(\varepsilon)$  и  $E(\varepsilon)$  при  $E_\mu = 70$  ГПа приведены на рис. 3, там же представлены и экспериментальные зависимости, перенесенные с рис. 1. Отличие теоретических и экспериментальных зависимостей отражает неадекватность идеализированной модели и реального полимера. Обсудим это подробнее. Теоретические зависимости более круты; максимум рассчитанного модуля смещен влево, а величина его в 2 раза превосходит экспериментальное значение. Мы связываем эти различия с тем, что наряду с обратимой деформацией внутрифибрillлярных аморфных прослоек наблюдается необратимая пластическая деформация, благодаря чему происходит размазывание области деформации по сравнению с моделью. Допустим, что пластическая деформация  $\varepsilon_p$  может быть описана как разность между экспериментальной и теоретической кривыми рис. 3, а при не слишком малых значениях  $\varepsilon$ , правее точки пересечения  $\sigma(\varepsilon)$  и  $\sigma^{\text{teor}}(\varepsilon)$ :  $\varepsilon_p = (\varepsilon - \varepsilon^{\text{teor}})_{\sigma=\text{const}}$ . Связь между пластической и полной деформацией образца отражена на рис. 4.

Учет пластической деформации приведет к сближению рассчитанного модуля с экспериментальным, а также к уменьшению его абсолютного значения. Действительно, если  $\varepsilon = \varepsilon_\mu(1-\kappa) + \varepsilon_p$ , то при использовании выражения (6) для нахождения модуля необходимо учесть пластичность

$$\frac{d\varepsilon_\mu}{d\varepsilon} - \frac{1}{1-\kappa} \left( 1 - \frac{d\varepsilon_p}{d\varepsilon} \right) \quad (7)$$

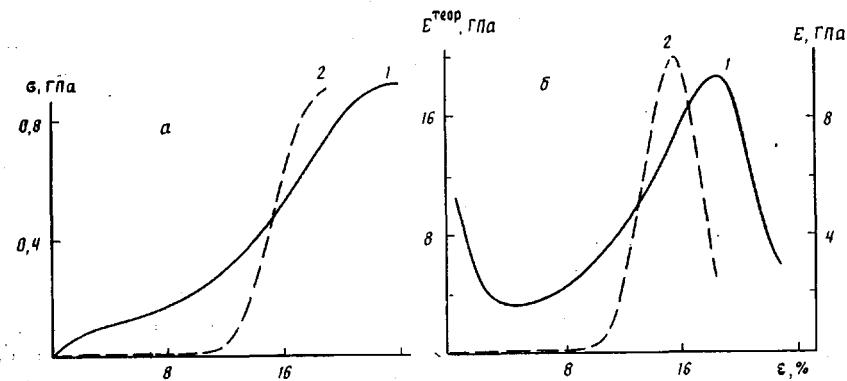


Рис. 3

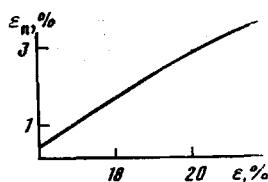


Рис. 4

Второй член в скобках обуславливает уменьшение абсолютной величины рассчитанного модуля при проскальзывании.

Дальнейшее уточнение рассчитанных зависимостей  $\sigma^{\text{теор}}(\varepsilon)$  и  $E^{\text{теор}}(\varepsilon)$  не имеет смысла из-за ряда грубых допущений. Таким образом, при не слишком малых деформациях диаграмма растяжения волокон ПА-6 и зависимость  $E(\varepsilon)$  определяются последовательным натяжением и разрывами разнодлинных проходных цепей в аморфных областях, сопровождающимися пластическими эффектами.

Обратимся теперь к малым деформациям, при которых модуль и напряжение в эксперименте должны были бы равняться нулю, если они связаны с проходными цепями. Учет энтропийных сил практически не исправит положения [12]. О природе механического поведения при малых  $\varepsilon$  можно сделать два предположения.

Во-первых, это поведение обусловлено сильно распрямленными или растянутыми в исходном состоянии проходными цепями; методом ПМР они не регистрируются как подвижные, а поэтому оказываются неучтенными в функциях распределения [13]. Таких цепей должно быть достаточно много, так как модуль при  $\varepsilon \rightarrow 0$  всего в 2 раза меньше максимального значения модуля. Эти короткие цепи должны разорваться уже при деформации в несколько процентов. Количество разрывов должно быть достаточным, чтобы надежно зарегистрировать их методом ИК-спектроскопии; однако при малых уровнях деформации разрывов не наблюдалось (рис. 1, кривая 3). Следовательно, сделанное предположение не подтверждается экспериментально. По этой же причине не следует связывать высокий начальный модуль с межфибриллярными распрямленными цепями, соединяющими кристаллиты соседних фибрилл — их разрывы также должны были бы регистрироваться при малых  $\varepsilon$ .

Во-вторых, начальное напряжение и модуль связаны с адгезионными межмолекулярными силами между кристаллитами соседних микрофибрилл. Пока эти взаимодействия не нарушены, внутрифибриллярные аморфные области не загружаются (они механически защуплены), а нагрузку воспринимает кристаллический каркас. Каркас и обуславливает высокий модуль. Только после разрушения каркаса нагрузку начинают воспринимать проходные цепи. Разрывов химических связей при этом не должно быть. Переходом от упругости каркаса к упругости

проходных цепей может быть объяснен минимум на зависимости  $E(\varepsilon)$  (рис. 1, кривая 2).

Такое предположение не противоречит всей совокупности экспериментальных данных [6]: уменьшение адгезионных сил при нахождении ПА-6 во влажной атмосфере ведет к существенному снижению начального модуля, термообработка волокна также влияет на модуль. Следовательно, при малых деформациях природа упругости волокон «неполимерная», не связанная прямо с цепным строением макромолекул.

По полученным экспериментальным данным можно попытаться оценить прочность каркаса, т. е. величину скальвающих напряжений, приводящих к его разрушению. Будем полагать, что минимум модуля упругости соответствует разрушению основного каркаса. Согласно рис. 1, минимум модуля наблюдается при растягивающем напряжении 100 МПа. При поперечном размере кристаллита  $400 \times 400$  нм<sup>2</sup> суммарная длина границ между микрофибрillами в сечении 1 мм<sup>2</sup>, перпендикулярном оси ориентации, составит 500 м. Допустим, что кристаллиты образуют каркас, перекрываясь в среднем на половину своей длины ( $\sim 300$  нм). Тогда площадь скола, на которую действует сила в 100 Н, составит 1,5 мм<sup>2</sup>, а скальвающее напряжение, разрушающее каркас, окажется  $\sim 70$  МПа. Это очень реалистичная величина, она одного порядка, но все же меньше, чем скальвающее напряжение, разрушающее отдельный кристаллит (скальвающее напряжение, удерживающее отдельную цепь в кристаллите, составляет не менее 200 МПа [14]).

Итак, можно заключить, что не только деформация внутрифибрillярных аморфных прослоек определяет диаграмму растяжения ПА-6. Значительная часть работы по деформированию, особенно при малых деформациях, связана с преодолением адгезионных сил. Разница между теоретическими и экспериментальными кривыми рис. 3 и 4 может быть использована для определения соотношения между внутри- и межфибрillярными (пластическими) эффектами. Есть основание полагать, что пластификация волокна ПА-6 связана с ухудшением условий передачи внешней нагрузки на микрофибрillы. Действительно, для образцов с разной предысторией [6] можно отметить, что в результате пластификации и термообработки мало меняется разрывное напряжение и сильно меняются разрывная деформация и модуль упругости. Это может происходить, если строение аморфных областей микрофибрill остается постоянным, а изменяются адгезионные свойства элементов структуры: проходные цепи загружаются на последних этапах деформации, в которую входит и  $\varepsilon_{\text{п}}$ ; уменьшение модуля упругости при этом может быть описано с учетом формулы (7).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журков С. Н., Слуцкер А. И., Ястребинский А. А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 153. № 2. С. 303.
2. Пахомов П. М., Пантаев В. А., Шаблыгин М. В. // Хим. волокна. 1979. № 2. С. 322.
3. Егоров Е. А., Жиженков В. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 67.
4. Жиженков В. В., Пахомов П. М., Егоров Е. А., Корсуков В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1349.
5. Zhizhenkov V. V., Egorov E. A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 1. P. 117.
6. Пахомов П. М., Шаблыгин М. В., Цобкалло Е. С., Чегolla А. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 558.
7. Зайцев М. Г., Стремянков С. А., Егоров Е. А., Жиженков В. В., Разумовская И. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 202.
8. Жиженков В. В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ АН СССР, 1980. 180 с.
9. Бартенев Г. М., Савин Е. С. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 6. С. 465.
10. Журков С. Н. // Физика твердого тела. 1983. Т. 25. № 10. С. 3119.
11. Куксенко В. С., Овчинников В. А., Слуцкер А. И. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 9. С. 1953.
12. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М., 1953. С. 240.

13. Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марухин В. А., Мясникова Л. П., Попов А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 693.

14. Кособукин В. А., Чевычелов А. Д. // Механика полимеров. 1973. № 5. С. 771.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию  
1.08.88

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

P. M. Pakhomov, Ye. A. Yegorov, V. V. Zhizhenkov, A. S. Chegolya

MICROPROCESSES ACCOMPANYING THE STRAIN OF ORIENTED  
POLYMERS

S u m m a r y

The strain behaviour of oriented PA-6 fibers has been studied by PMR and IR-spectroscopy methods. An expression for the stretching diagram has been derived taking into account the amount and length distribution function of communicating chains and ruptures of macromolecules. The stretching curve depends not only on the strain of amorphous layers, but also on the level of the intermolecular interaction in a sample.