

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. В. А. Иванов, А. Н. Семенов

К ПРОБЛЕМЕ НЕЛИНЕЙНОЙ УПРУГОСТИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ВОЛОКОН

В работе предложена модель для описания упругих свойств плотной полимерной системы с высокой степенью ЖК-порядка, в частности высокомодульного полимерного волокна. Модуль упругости такой модельной системы увеличивается с ростом деформации, а затем выходит на плато, что согласуется с экспериментальными данными по высокомодульным волокнам.

В последнее время большой интерес вызывает изучение высокомолекулярных полимерных волокон, в том числе их упругих свойств, что связано с широким промышленным применением [1]. Высокомодульные полимерные волокна чаще всего бывают кристаллическими (кевлар и т. д.), но есть и такие, в которых нет порядка в поперечном направлении, а есть только ЖК-порядок (например, СВМ). Высокая степень ориентационного упорядочения таких волокон приводит к ряду особенностей их механического поведения. Характерным является, например, существенное увеличение (в 1,5–2 раза) динамического модуля упругости полимерных волокон в процессе их нагружения растягивающими усилиями [2, 3]. Обсуждение такого поведения проводилось в работах [4–6], в которых была предложена молекулярно-кинетическая модель одноосного деформирования волокон при бесконечно медленных режимах нагружения.

Задача теоретического описания упругих свойств плотной полимерной системы с высокой степенью ЖК-порядка стоит давно. В ряде теорий [7, 8] было учтено изменение конформационной энтропии и параметра порядка (и связанной с ним энергии ориентационного взаимодействия сегментов цепей) при деформации. При этом в теории получается рост модуля упругости, связанный с увеличением степени ориентации при растяжении системы. Однако это увеличение упругого модуля происходит при довольно больших деформациях, а при малых деформациях ~2–4% (когда и наблюдается рост в эксперименте) в этих теориях упругий модуль остается постоянным.

Во всех упомянутых теориях не учитывали топологические ограничения между сегментами цепей при растяжении волокна. Между тем хорошо известно, что в концентрированных растворах жесткоцепных полимеров топологические ограничения существенно влияют на динамику систем, в частности приводят к их стеклованию [9]. Можно поэтому ожидать, что топологические ограничения окажут влияние на упругие свойства стеклообразных волокон на основе жесткоцепных полимеров (например, на основе поли-*p*-фенилентерефталамида), поскольку движения на больших масштабах в таких системах заморожены.

В настоящей работе делается попытка объяснить характерный рост модуля упругости, исходя из определенной молекулярной модели волокна с учетом топологических ограничений. Модель пригодна для стеклообразного (порядок в поперечном направлении отсутствует) высокоориентированного волокна, приготовленного из ЖК-полимерного раствора. В работе предполагается, что деформация осуществляется квазиравновесным образом, т. е. нет локального расстекловывания волокна, свойственного для динамического режима вынужденной высокоэластичности. Хотя

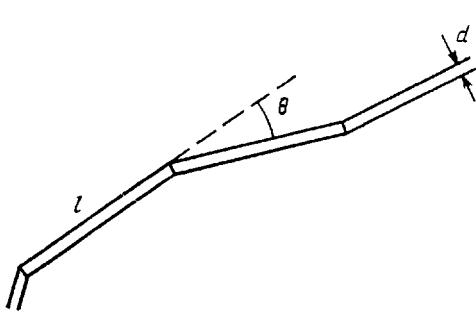


Рис. 1. Модель цепи

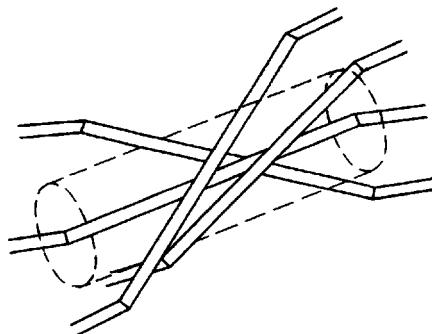


Рис. 2. Сегмент цепи в трубке, созданной сегментами соседних цепей

в реальном эксперименте измеряется динамический модуль упругости, однако он не зависит от частоты в интервале 3–200 кГц, что позволяет сопоставлять получающиеся в настоящей работе результаты для статического модуля упругости с экспериментальными данными. Поверхностными эффектами в волокне пренебрегаем (считаем волокно достаточно толстым, что разумно, ибо характерные толщины волокон ~ 10 мкм, а характерные диаметры молекул ~ 10 Å). Усложнения, связанные с неоднородностью параметра порядка по сечению волокна (за счет того, что при изготовлении волокна растворитель вымывается сначала с периферии), тоже не рассматриваются.

Итак, рассматривается полимерное волокно как плотная система ориентированных жесткоцепных макромолекул и ищется зависимость напряжения в волокне от деформации. В сильно ориентированной системе основной вклад в упругость дает изменение энергии при изгибе и упругом растяжении отдельных сегментов цепей, а не энтропийные потери от растяжений цепей и не изменение энергии ориентационного взаимодействия сегментов макромолекул, которыми мы пренебрегаем и не рассматриваем их в соответствии с тем, что, как уже упоминалось выше, эти вклады оставляют модуль упругости постоянным при деформациях порядка нескольких процентов. В качестве модели цепи возьмем цепь длины L , состоящую из сегментов длины l с углом между соседними сегментами (углом излома) θ (рис. 1). Энергию, связанную с изломом на угол θ , берем в виде

$$U(\theta) = T \frac{\theta^2}{2\theta_0^2}, \quad (1)$$

где T – температура в энергетических единицах, θ_0 – малый параметр. Плотность вероятности излома на угол θ имеет больцмановский вид

$$\psi(\theta) = \frac{1}{\theta_0^2} \exp\left(-\frac{\theta^2}{2\theta_0^2}\right) \quad (2)$$

Вращение по азимутальному углу предполагается свободным. Настоящая модель включает как частные случаи свободносочлененную ($U(\theta) = 0$) и персистентную ($\theta_0 \rightarrow 0$) модели. Обозначим через c концентрацию сегментов в образце, $c = vN$ (v – число цепей в единице объема, N – число сегментов в одной цепи). Ориентацию сегмента обозначим через n . В соответствии со сказанным предполагается, что при последующем растяжении волокна равновесная плотность распределения сегментов по ориентациям $f(n)$ и параметр порядка S почти не меняются. Молекула считается жесткоцепной $l \gg d$, полужесткой $L \gg l \gg d$, где l – персистентная длина.

Так как система очень плотная (концентрация сегментов $c \gg 1/l^3$), каждый сегмент имеет ограниченную возможность перемещения не только потому, что он связан по цепи с другими сегментами, но и потому, что его окружают сегменты других цепей, которые создают для него эффективную трубку радиуса a (рис. 2). В действительности радиус трубы

есть случайная величина, лишь в среднем равная a . Условимся понимать под «радиусом», который теперь обозначим h , максимально возможное боковое смещение сегмента, при котором он не пересекает соседние сегменты. Вероятность того, что площадку $h \times l$ не пересекает ни один сегмент, описывается распределением Пуассона, поэтому, как легко показать, плотность распределения для величины h имеет вид [10]

$$\rho(h) = \frac{1}{a} \exp\left(-\frac{h}{a}\right) \quad (3)$$

$$a^{-1} = \frac{2}{\pi} cl^2 \iint f(\mathbf{n})f(\mathbf{n}') |\sin \gamma_{nn'}| d^2n d^2n' \quad (4)$$

Рассмотрим теперь упругие свойства описанной выше ориентированной системы, обусловленные жесткими стерическими силами. Жесткое взаимодействие включает в себя энергию удлинения сегментов $U_{удл}$, энергию изгиба сегментов $U_{изг}$ и энергию изменения углов между соседними по цепи сегментами $U(\theta)$, определяемую формулой (1), т. е. изменение энергии внутрицепных взаимодействий. Энергия растяжения и энергия изгиба звеньев равны

$$U_{удл} = \gamma (\Delta l)^2 / 2, \quad U_{изг} = \kappa x^2 / 2,$$

где для γ и κ , считая стержни очень тонкими, можно получить следующие выражения [11]:

$$\gamma = \frac{\pi E_{Ю} d^2}{4l}, \quad \kappa = \frac{\gamma}{4} \left(\frac{d}{l} \right)^2 \ll \gamma$$

($E_{Ю}$ — модуль Юнга для стержня, Δl — удлинения стержня, x — смещение одного конца стержня в поперечном направлении при закрепленном другом конце). Модуль Юнга E сегмента можно найти из самой модели [11, 12]

$$E_{Ю} = \frac{64}{\pi} T \frac{\lambda}{d^4},$$

где λ — персистентная длина жесткого участка. Так как параметр θ_0 считается малым, то $\theta_0 \ll 1$, то λ и l одного порядка (λ немного больше), что позволяет взять для жесткоцепного полимера оценку $\lambda \sim 1000 \text{ \AA}$, $d \sim 5$ и получить при комнатной температуре $E_{Ю} \sim 10 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2$.

Рассмотрим малую аффинную деформацию системы (изменением углов пренебрегаем, так как этот вклад существенно меньше вклада от изменения углов между сегментами при релаксации их удлинений)

$$r'_\alpha = r_\alpha + \epsilon_{\alpha\beta} r_\beta, \quad \epsilon_{\alpha\alpha} = 0$$

Изменение длины сегмента с ориентацией \mathbf{n} равно

$$\Delta l = l |\epsilon_{\alpha\beta} n_\alpha n_\beta| \quad (5)$$

Таким образом, в результате аффинной деформации системы некоторые сегменты растянутся (сожмутся), что энергетически очень невыгодно. Поэтому в течение очень короткого времени сегменты должны вернуться к первоначальной длине путем локальных поворотов (рис. 3). Пусть s_1 — удлинение первого сегмента, s_2 — второго. Чтобы скомпенсировать эти удлинения, точка сочленения должна сместиться вдоль некоторой оси, лежащей в плоскости сегментов, на вектор \mathbf{x} , такой что

$$\mathbf{x}\mathbf{n}_1 = -s_1/2, \quad \mathbf{x}\mathbf{n}_2 = s_2/2,$$

где $\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2$ — ориентация сегментов, а коэффициент $1/2$ связан с тем, что смещаются оба конца сегмента. Заметим здесь, что релаксация удлинения за счет изменения азимутального угла затруднена из-за наличия у сегмента ограничений в виде трубки, поэтому полная релаксация удлинения без изменения угла излома θ в данной модели невозможна.

Если при таком смещении на вектор \mathbf{x} сегмент не выходит за пределы своей трубки, то дополнительных затрат энергии не возникает. В про-

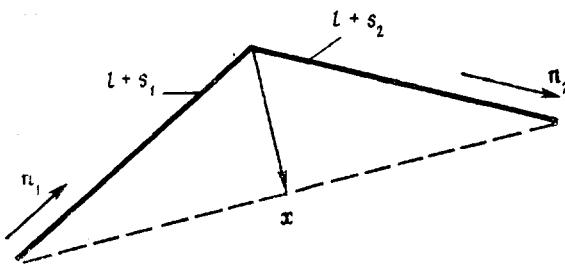


Рис. 3. Релаксация удлинения сегментов

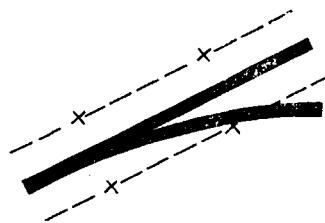


Рис. 4. Релаксация удлинения сегментов при наличии ограничений

тивном случае сегмент должен изогнуться (рис. 4). При этом возникает дополнительная энергия изгиба $U_{изг}$ (что энергетически выгоднее удлинения, ибо $\kappa \ll \gamma$), а энергия $U(\theta)$ даже уменьшается. Естественно, что так как все сказанное относится к некоторой локально выбранной паре сегментов, и ситуация сильно зависит от ориентаций данных сегментов по отношению к осям деформации, для получения средних по образцу величин надо в конце усреднять все величины с равновесной функцией распределения сегментов $f(n)$.

Существенным является также следующее обстоятельство. В состоянии равновесия (при отсутствии деформации) механическая энергия системы должна быть минимальной. В связи с тем, что энергия $U(\theta)$ уменьшается с уменьшением угла, даже в отсутствие деформации у точки сочленения есть тенденция к повороту в трубке (相伴隨的) некоторым поджатием стержня). Когда стержень натолкнется на препятствия, он начинает изгибаться. Таким образом, у точки сочленения есть некоторое равновесное ненулевое смещение x^* вдоль оси x (за начало отсчета принята середина трубы), которое определяется посредством минимизации стержня в отсутствие деформации.

Запишем энергию стержня, один конец которого закреплен, а другой смещается на расстояние x вдоль оси x от положения на осевой линии трубы, в зависимости от этого смещения x . Так как второй конец закреплен, смещение приведет к некоторому поджатию y . Смещение и поджатие связаны между собой. В зависимости от толщины трубы h и от угла между сегментами θ возможны три случая: 1) свободное вращение сегмента в трубке, 2) изгибный режим и 3) режим, когда изгиб достиг своего максимума, т. е. угол θ стал равен нулю. На каждом из этих этапов существует своя связь изменения угла θ со смещением x , а также поджатия стержня y со смещением x . После геометрического рассмотрения возможных случаев получаем для энергии одного сегмента

$$l\theta > 3h \begin{cases} \frac{T}{2\theta_0^2} \left(\theta - \frac{2x}{l} \right)^2 + \frac{\gamma}{2} \left(Y + \Delta l - \frac{x\theta}{2} \right)^2, & 0 \leq x \leq \frac{3}{2}h \\ \frac{T}{2\theta_0^2} \left(\theta + \frac{6h}{l} - \frac{6x}{l} \right)^2 + \frac{\kappa}{2} \left(x - \frac{3}{2}h \right)^2 + \frac{\gamma}{2} \left(Y + \Delta l - \frac{9}{4} \frac{h^2}{l} - \frac{x}{2} \left(\theta - \frac{3h}{l} \right) \right)^2, & \frac{3}{2}h \leq x \leq x_{\max} \\ \frac{\kappa}{2} \left(\frac{l\theta}{6} - \frac{h}{2} \right)^2 + \frac{\gamma}{2} \left(Y + \Delta l - \frac{9}{4} \frac{h^2}{l} - \frac{x_{\max}}{2} \left(\theta - \frac{3h}{l} \right) \right)^2, & x = x_{\max} = h + \frac{l\theta}{6}, \end{cases} \quad (6)$$

$$l\theta \leq 3h \begin{cases} \frac{T}{2\theta_0^2} \left(\theta - \frac{2x}{l} \right)^2 + \frac{\gamma}{2} \left(Y + \Delta l - \frac{x\theta}{2} \right)^2, & 0 \leq x \leq \frac{l\theta}{2} \\ \frac{\gamma}{2} \left(Y + \Delta l - \frac{l\theta^2}{4} \right)^2, & x = x_{\max} = \frac{l\theta}{2} \end{cases}$$

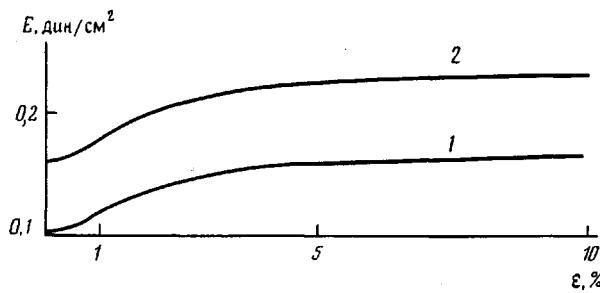


Рис. 5. Зависимость модуля упругости от деформации при значении параметра $\theta_0=0,5$ и значениях параметра порядка в недеформированном состоянии $S=0,6$ (1) и $0,8$ (2)

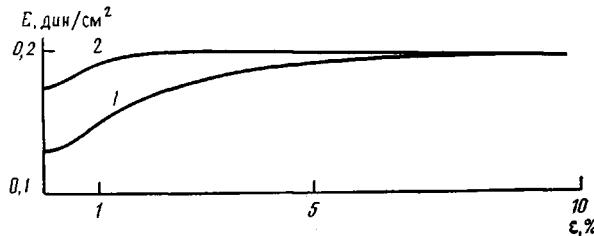


Рис. 6. Зависимость модуля упругости от деформации при значениях параметра порядка в недеформированном состоянии $S=0,7$ и при разных значениях параметра $\theta_0=0,5$ (1), $0,3$ (2)

где Y определяется из минимизации энергии в отсутствие деформации, x — из минимизации энергии при наличии деформации Δl (формула (5)). После этого получается энергия сегмента как функция деформации Δl , угла θ и радиуса трубы h : $U=U(\Delta l, \theta, h)$. Далее проводится ряд усреднений: 1) по всем «радиусам» трубок h с распределением $\rho(h)$ (3)

$$U(\Delta l, \theta) = \int_0^{\infty} U(\Delta l, \theta, h) \rho(h) dh$$

2) по всем углам θ с распределением $\varphi(\theta)$ (2)

$$U(\Delta l) = \int_0^{\infty} U(\Delta l, \theta) \psi(\theta) \theta d\theta$$

3) по всем ориентациям стержней с $f(\mathbf{n})$. Тогда объемная плотность свободной энергии деформации образца равна $F=cU(\varepsilon_{\alpha\beta})$, а тензор напряжений $\sigma_{\alpha\beta}=\partial F/\partial \varepsilon_{\alpha\beta}$. Для простоты ограничиваемся случаем одноосного растяжения. Тогда напряжение равно $\sigma=\frac{2}{3}c\frac{\partial U}{\partial \varepsilon}$, а модуль упругости

$E=\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon}$. Выпишем здесь аналитическое выражение для E перед последним усреднением

$$E = \frac{2}{3} c \gamma l^2 \frac{\alpha}{\alpha + \operatorname{sh}(\alpha)} \int_0^1 (1 + \operatorname{ch}(\alpha x)) \bar{E}(|P_2|) (P_2)^2 dx \quad (7)$$

$$\bar{E}(|P_2|) = \begin{cases} 1 - \sqrt{\pi} p (1 - \operatorname{erf}(p)) \exp(p^2) + \frac{CJ_1}{\theta_0^2}, & z \leq B/3 \\ 1 - \sqrt{\pi} p \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\theta^*}{\sqrt{2}\theta_0} + p\right) \right) \exp\left(\frac{l\theta^*}{3a} + p^2\right) + \frac{CJ_2(z)}{\theta_0^2}, & z > B/3 \end{cases} \quad (8)$$

В формулах (7) и (8) α – вариационный параметр в равновесной функции распределения по ориентациям $f(\mathbf{n})$, которая взята в виде

$$f(\mathbf{n}) = \text{const} \operatorname{ch}^2\left(\frac{\alpha \cos \varphi}{2}\right),$$

φ – угол между ориентацией сегмента \mathbf{n} и осью упорядочения; $P_2 = P_2(\cos \varphi)$ – второй полином Лежандра; $z = \varepsilon |P_2|$; $p = \frac{l\theta_0}{3a\sqrt{2}}$; a определяется формулой (4), $\theta^* = 2\sqrt{\frac{3C}{B}}(z - B/3)$, $C = (cl^3)^2 C/9$; $C = B + 36A$, $B = \kappa/\gamma$, $A = T/\theta_0^2 \gamma l^2$, $J_1 = J_2(0)$, а J_2 представляет собой следующий интеграл:

$$J_2 = J_2(z) = \frac{\pi^3 l}{3a} \left(1 - \frac{\theta^*}{\pi}\right)^3 \int_0^1 dy \int_0^1 dx \times$$

$$\times \frac{\left(y^2 + y \frac{\theta^*}{\pi - \theta^*}\right) \exp\left\{-\frac{\pi^2}{2\theta_0^2} \left[\left(1 - \frac{\theta^*}{\pi}\right)y + \frac{\theta^*}{\pi}\right]^2 - \frac{\pi l}{3a} \left(1 - \frac{\theta^*}{\pi}\right)yx\right\}}{C + \left(\frac{\pi l}{3a}\right)^2 \left[\left(1 - \frac{\theta^*}{\pi}\right)y(x-1) - \frac{\theta^*}{\pi}\right]^2}$$

Последнее интегрирование в формуле (7) производили численно. Полученные графики зависимости модуля упругости E от деформации ε приведены на рис. 5 и 6. На рис. 5 представлены графики при разных значениях параметра порядка в равновесном состоянии, а на рис. 6 – при разных значениях параметра θ_0 . Остальные параметры, необходимые для вычислений, взяты равными $cl^3 = 16$, $l = 25$ Å, $\frac{d}{l} = 0,2$, $T = 300$ К, $E_{\text{ю}} = 10^{12} \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$.

Как видно, модуль упругости увеличивается в ~ 2 раза, причем это происходит при деформациях порядка 1–2%, что качественно согласуется с экспериментом по растяжению ориентированного волокна. Рост модуля упругости в настоящей модели связан с увеличением количества сегментов, подвергнутых деформации удлинения, которая не может перейти в деформацию изгиба, так как изгиб для этих сегментов уже достиг максимально возможного. В свете сказанного совершенно понятными представляются более высокие значения модуля упругости при более высоком значении параметра порядка S в изотропной фазе, а также при меньшем значении параметра θ_0 : чем меньше параметр θ_0 , тем менее выгодна релаксация удлинения сегмента путем изменения угла θ .

Итак, топологические ограничения могут очень существенно влиять на упругость полимерного волокна. Мы исходили из предположения, что при малой деформации (растяжении) «топология» системы (т. е. взаимная укладка полимерных цепей) не изменяется, так что возможны лишь локальные движения сегментов макромолекул. Именно по этой причине найденные законы упругости являются чисто обратимыми. В реальности, однако, ситуация несколько иная: изменение топологии системы часто связано с преодолением очень высоких потенциальных барьеров, но под действием внешнего напряжения их высота может существенно уменьшаться. Это должно привести к определенным перестройкам (изменениям топологии) системы под действием напряжений. Таким образом можно описать необратимые явления (в частности, гистерезис модуля упругости), которые сопровождают деформацию волокна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. // Физика и механика полимеров. М., 1983.
2. Northolt M. G. // Polymer. 1980. V. 21. № 10. P. 1199.
3. Абрамчук С. С., Дмитриенко И. П., Киселев В. Н. // Методы и средства диагностики несущей способности изделий из композитов. Рига, 1983. С. 102.
4. Абрамчук С. С. // Механика композит. материалов. 1986. № 3. С. 387.
5. Абрамчук С. С., Прогасов В. Д. // Механика композит. материалов. 1987. № 1. С. 3.
6. Абрамчук С. С., Прогасов В. Д. // Механика композит. материалов. 1987. № 4. С. 579.
7. Boue F., Edwards S. F., Vilgis T. A. // J. Phys. 1988. V. 49. № 10. P. 1635.
8. Warner M., Gelling K. P., Vilgis T. A. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 6. P. 4008.
9. Edwards S. F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1982. V. 78. P. 113.
10. Doi M., Edwards S. F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. P. 560.
11. Ландай Л. Д., Либшиц Е. М. // Теория упругости. М., 1965.
12. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. // Статистическая физика макромолекул. М., 1989.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15.12.89

V. A. Ivanov, A. N. Semenov

TO THE PROBLEM OF NONLINEAR ELASTICITY OF ORIENTED FIBERS

Summary

The model for description of elastic properties of the dense polymer system having the high degree of the LC order, in particular of the high-modulus polymer fiber is proposed. The modulus of elasticity of such model system is increased with increase of the strain and then has a plateau. Such dependence coincides with experimental data on high-modulus fibers.