

УДК 541.64:539.3

УПРУГИЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2002 г. В. Э. Згаевский, В. С. Смирнов, Ю. Б. Калмыков, Ю. М. Михайлов

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл.

Поступила в редакцию 18.05.2001 г.
Принята в печать 10.12.2001 г.

На основе модельного подхода в рамках скейлинговой концепции описаны упругие свойства частично кристаллического полимерного материала. Показано, что плотность свободной энергии образца выражается в виде произведения первого инварианта тензора деформации и коэффициента (аналог первой константы Муни), зависящего от молекулярных и структурных характеристик модели. Полученное соотношение позволяет стандартным образом записать выражение для модуля сдвига материала, которое, в отличие от известных соотношений, не содержит в явном виде объемную долю кристаллитов. В качестве меры кристалличности в нем используется отношение размера кристаллитов в направлении ориентации осей макромолекул к большому периоду. Полученные результаты сопоставлены с известными из литературы экспериментальными данными.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в литературе появился ряд статей, посвященных изучению структурных и механических свойств частично кристаллических полимеров [1–3]. Используемые на практике соотношения, связывающие механические свойства этих материалов с их молекулярными и структурными параметрами, нередко берут свое начало из механики полимерных композитов. В связи с этим основным параметром структуры частично кристаллических полимеров является объемная доля кристаллитов [4].

На основе структурных исследований установлено, что частично кристаллические полимеры состоят из областей с упорядоченным расположением отрезков вытянутых полимерных макромолекул (кристаллиты), связанных между собой отрезками хаотически перепутанных проходных макромолекул (аморфные области) [5–7]. Кристаллиты характеризуются различными линейными размерами в разных направлениях. Такая геометрия кристаллов и их особая связь между собой позволяют предположить, что механические

свойства рассматриваемых материалов будут зависеть не только от объемной доли кристаллитов, но и от их относительных геометрических размеров.

Чередующиеся в пространстве аморфные и кристаллические области на следующем структурном уровне образуют фибриллы, из которых формируются сферолиты. Тот факт, что сферолит при малых упругих деформациях деформируется подобно всему образцу [8, 9], позволяет не рассматривать его как неоднородное включение. Таким образом, изотропные частично кристаллические полимеры моделируются (рис. 1) хаотически ориентированными кристаллитами, связанными отрезками проходных макромолекул.

В настоящей работе на основе этого подхода в рамках скейлинговой концепции описываются упругие свойства частично кристаллического полимера, и находится связь между указанными свойствами и молекулярными и структурными параметрами материала.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Рассмотрим элемент модели, выделенный на рис. 1 жирными линиями, который включает в себя часть кристаллита с выходящим из нее в аморфную область отрезком макромолекулы. Будем характеризовать этот элемент вектором

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33343).

E-mail: smvs@icp.ac.ru (Смирнов Владимир Станиславович).

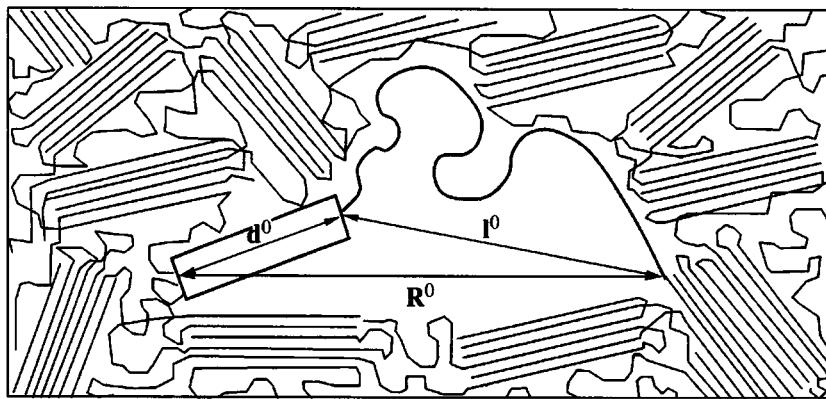


Рис. 1. Модель частично кристаллического полимера. Пояснения в тексте.

R^0 , кристаллит – вектором d^0 , а отрезок макромолекулы в аморфной области – вектором l^0 . Проекции этих векторов связаны соотношением

$$R_i^0 = d_i^0 + l_i^0 \quad (1)$$

При деформации элементы модели будут описываться векторами соответственно R , d , l , а соотношение (1) переходит в следующее:

$$R_i = d_i + l_i \quad (2)$$

Из выражений (1) и (2) непосредственно следует, что

$$X_{i,k} R_k^0 = \xi_{i,k} d_i^0 + \eta_{i,k} l_k^0, \quad (3)$$

где $X_{i,k}$, $\xi_{i,k}$, $\eta_{i,k}$ – градиенты деформации элемента модели, кристаллита и отрезка макромолекулы в аморфной области соответственно. Здесь и далее по дважды повторяющимся индексам идет суммирование.

В соответствии со скейлинговой концепцией, свободная энергия F_a отрезка макромолекулы с расстоянием между концами l и числом сегментов n имеет вид $F_a \sim \frac{3}{2} T l^2 n^{-1} a^{-2}$ (T – абсолютная темпера-

тура в энергетических единицах, a – линейный размер сегмента макромолекулы). Величина l^2 выражается через градиенты $\eta_{i,k}$ [10]

$$l^2 = l^{0^2} + (\eta_{l,i} \eta_{l,k} - \delta_{ik}) l_i^0 l_k^0$$

Используя соотношение (3), исключим градиент $\eta_{i,k}$ из l^2 . Тогда

$$l^2 = X_{l,i} X_{l,k} R_k^0 R_i^0 - 2 X_{l,i} \xi_{l,k} R_k^0 d_k^0 + \xi_{l,i} \xi_{l,k} d_i^0 d_k^0 \quad (4)$$

Упругая энергия кристаллита в приближении изотропного тела [10]

$$F_k \sim S^0 d^0 G \left(u_{ik}^2 + \frac{\nu}{1-2\nu} u_{ll}^2 \right),$$

где S^0 – площадь сечения кристаллита плоскостью, перпендикулярной направлению ориентации макромолекул, приходящаяся на один отрезок макромолекулы в аморфной области; d^0 – длина кристаллита вдоль направления ориентации макромолекул; G – модуль сдвига; ν – коэффициент Пуассона; u_{ik}^2 – сумма квадратов и u_{ll}^2 – квадрат суммы тензора деформации кристаллита $u_{ik} = \frac{1}{2} (\xi_{l,i} \xi_{l,k} - \delta_{ik})$. Заменяя знак пропорциональности на знак равенства, как это часто делается в теории скейлинга, и используя выражение, запишем упругую энергию элемента модели $F = F_a + F_k$:

$$\begin{aligned} F = & \frac{3T}{2na^2} (X_{l,i} X_{l,k} R_k^0 R_i^0 - 2 X_{l,i} \xi_{l,k} R_k^0 d_k^0 + \xi_{l,i} \xi_{l,k} d_i^0 d_k^0) + \\ & + S^0 d^0 G \left[\frac{1}{4} (\xi_{l,i} \xi_{l,k} - \delta_{ik}) (\xi_{n,i} \xi_{n,k} - \delta_{ik}) + \right. \\ & \left. + \frac{\nu}{4(1-2\nu)} (\xi_{p,l} \xi_{p,l} - 3)^2 \right] \end{aligned} \quad (5)$$

Будем рассматривать макроскопические однородные деформации, т.е. считать, что градиенты $X_{i,k}$ постоянны по образцу. При заданных $X_{i,k}$ градиенты $\xi_{\mu\nu}$ принимают такие значения, которые обеспечивают минимум F . Приравнивая нулю частные производные F по $\xi_{\mu\nu}$, получаем систему уравнений для нахождения $\xi_{\mu\nu}$

$$\Delta \left(\frac{1}{d^0} \xi_{\mu,k} d_k^0 d_v^0 - \frac{1}{d^0} X_{\mu,i} R_i^0 d_v^0 \right) + \xi_{p,v} \xi_{p,i} \xi_{\mu,i} + \\ + \frac{v}{1-2v} \xi_{p,q} \xi_{p,q} \xi_{\mu,v} - \frac{v+1}{1-2v} \xi_{\mu,v} = 0 \quad (6)$$

$$\Delta = \frac{3T d^0}{S^0 n a^2 G}$$

При решении уравнений ограничимся приближением, достаточным для практического приложения. Будем рассматривать малые конечные макроскопические деформации и оценим величину Δ . Из данных работ [5–7] для целлюлозы и ПЭ минимальное значение G (в направлении, перпендикулярном направлению ориентации макромолекул) оценивается как $\sim 10^9$ Н/м при этом $n \sim 10$, $d^0 \sim 10$ нм, $a \sim 1$ нм. Теоретические оценки [11] указывают на то, что не более половины всех цепей, находящихся в кристаллите ПЭ, выходят в аморфную область. Следовательно, из площади сечения $25a^2$ кристаллита в аморфную область должно выйти не более 10 отрезков макромолекул, что дает оценку $S^0 \sim 2.5a^2$. Используя приведенные данные, получаем $\Delta \sim 10^{-2}$. Это позволяет пренебречь первым слагаемым в уравнении (6) и, следовательно, в данном приближении $\xi_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$. Такой результат соответствует приближению абсолютно жестких кристаллитов.

Итак, элемент модели обладает энергией

$$F = \frac{3T}{2na^2} X_{l,i} X_{l,k} R_i^0 R_k^0 - 2X_{k,i} R_i^0 d_k^0 + d_l^0 d_l^0 \quad (7)$$

Полагая, что кристаллиты и участки макромолекул в аморфной области различаются только ориентацией, запишем плотность упругой энергии образца Φ , усреднив уравнение (7) по равновероятным и независимым ориентациям векторов d^0 и R^0 и умножив на число отрезков проходных макромолекул в единице объема образца M

$$M = KSm \quad (8)$$

(K – число кристаллитов в единице объема, S – площадь сечения кристаллита плоскостью, перпендикулярной направлению ориентации макромолекул, m – число отрезков макромолекул, выходящих в аморфную область из единицы поверхности кристаллита).

Используя выражения (1), (7) и (8), пренебрегая линейным по деформации членом, после преобразований получаем

$$\Phi = CI \quad (9)$$

Здесь $I = X_{l,i} X_{l,k} \delta_{ik}$ – первый инвариант тензора макроскопической деформации

$$C = \frac{KSm T(l^0)^2}{2na^2} \left[1 + \frac{\chi^2}{(1-\chi)^2} \right], \quad (10)$$

где $\chi = d^0/H^0$, H^0 – большой период.

Величина C соответствует первой константе Муни, для которой соотношение (10) дает молекулярно-структурную интерпретацию.

Согласно выражению (10), упругие свойства данного полимерного материала в явном виде не зависят от объемной доли кристаллитов или аморфной части, и мера кристалличности определяется отношением линейного размера кристаллита d^0 к большому периоду.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Прямое сравнение соотношения (10) с экспериментальными данными, приведенными в литературе, не представляется возможным из-за отсутствия данных, одновременно характеризующих упругие свойства и перечисленные выше молекулярные и структурные параметры.

Обширные экспериментальные данные по ПЭ содержат обычно зависимость упругих свойств от степени кристалличности (объемной доли кристаллитов) или от плотности образца. Независимое определение степени кристалличности производится рентгеновским методом [12], однако его точность невелика. В связи с этим наиболее предпочтительными являются данные по зависимости упругих свойств от плотности материала.

На рис. 2 показаны экспериментальные данные [13] по зависимости от плотности модуля Юнга E , определенного по скорости звука, для различных марок ПЭ (I.C.I. grade, Eastman Tenite, Ziegler Exin, Phillips Marlex) для отожженных и не отожженных образцов. Здесь также приведены величины модуля Юнга, рассчитанные из модуля сдвига как $E = 3G$, для образцов ПЭ с разной ММ [14]. Модуль сдвига определялся методом кручения. Изменение плотности образцов в обоих случаях достигается с помощью различных режимов термообработки (перекристаллизации), что связано в основном с методикой измерения упругих модулей. В работе [13] показано, что модуль Юнга, определенный по скорости звука, в 3 раза выше модуля, найденного по изгибу или по растяжению. Это обусловлено различием амплитуд деформаций, заведомо больших при изгибе или растяжении, нежели при звуковых колебаниях.

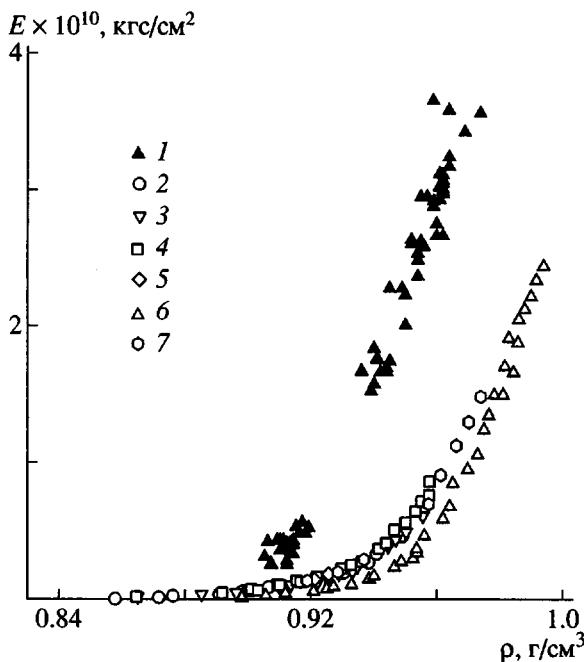


Рис. 2. Экспериментальная зависимость модуля Юнга от плотности образцов ПЭ по данным [13] (1) и [14] (2–7). $M_\eta \times 10^{-5} = 17.3$ (2, 5), 2.8 (3, 6) и 1.37 (4, 7). 2–4 – неотожженные образцы, 5–7 – отожженные образцы.

Как видно из рис. 2, упругие свойства образцов зависят в первом приближении только от их плотности. Таким образом, другие параметры, входящие в формулу (10), в частности, относительные линейные размеры кристаллитов, по-видимому, не являются независимыми при таком способе приготовления образцов с разной плотностью.

Для анализа этой ситуации преобразуем соотношение к виду, удобному для сравнения с данными эксперимента, а именно, выделим в явном виде плотность образца как параметр. Прежде всего будем считать, что отрезки цепи между кристаллитами находятся в состоянии, близком к состоянию свободносоединененной гауссовой цепи, т.е. $(l^0)^2 \sim na^2$. Далее предположим, что при приготовлении образцов с разной плотностью методом термообработки разрывом цепей в аморфной области и появлением новых цепей можно пренебречь. Это означает, что величина M приблизительно постоянна для образцов различной плотности. В данном случае, в соответствии с формулами (8) и (10), отношение модуля сдвига при произвольной

плотности $G(\rho)$ к модулю сдвига при заданной плотности $G(\rho_0)$ записывается в виде

$$\frac{G(\rho)}{G(\rho_0)} = \frac{\left[1 + \frac{\chi^2}{(1-\chi)^2} \right]_\rho}{\left[1 + \frac{\chi^2}{(1-\chi)^2} \right]_{\rho_0}} \quad (11)$$

Далее необходимо перейти от введенной нами меры кристалличности к плотности образца. Из простейших геометрических соотношений объемная доля кристаллитов оценивается как

$$\Phi_k \approx \frac{D^2 d^0}{(D+l)^2 (d^0+l)} = \frac{\chi}{\left(1 + \frac{l}{D} \right)^2}, \quad (12)$$

где D – эффективный диаметр сечения кристалита плоскостью, перпендикулярной ориентации цепей, l – расстояние между двумя ближайшими кристаллитами.

Объемная доля кристаллитов связана известным соотношением [14] с плотностью образца ρ , плотностью кристаллитов ρ_k и плотностью аморфного образца ρ_a

$$\Phi_k = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a} \quad (13)$$

Из соотношений (12) и (13) следует, что

$$\chi = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a} \left(1 + \frac{l}{D} \right)^2 \quad (14)$$

Подставляя формулу (14) в выражение (11) и полагая $\rho_0 = \rho_a$, получаем

$$\frac{G(\rho)}{G[\rho_a]} = 1 + \frac{\frac{(\rho - \rho_a)^2}{(\rho_k - \rho_a)^2} \left(1 + \frac{l}{D} \right)^4}{\left[1 - \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a} \left(1 + \frac{l}{D} \right)^2 \right]^2} \quad (15)$$

Как следует из выражения (15), относительный модуль сдвига при сделанных предположениях зависит от плотности образца ρ и отношения расстояния между двумя ближайшими кристаллитами к эффективному диаметру кристаллита l/D . Если эти величины независимы, то при заданной плотности относительный модуль (15) может принимать различные значения в зависимости от значе-

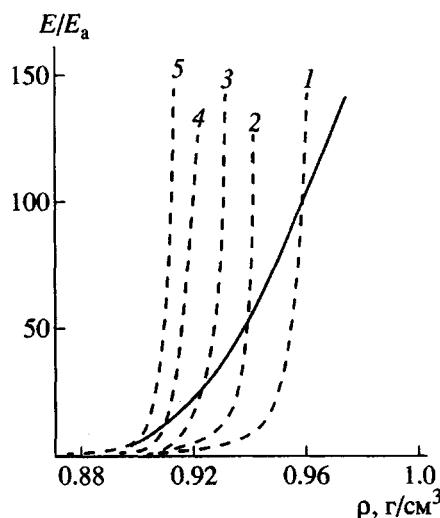


Рис. 3. Зависимости относительного модуля Юнга от плотности образцов ПЭ. Сплошная кривая – данные эксперимента [13], штриховые – результаты расчета по соотношению (15) при $l/D = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4) и 0.5 (5).

ния второго параметра. Однако, судя по результатам приведенного выше эксперимента, данный способ получения образцов с разной плотностью (за счет различных режимов термообработки) приводит к зависимости указанных параметров. Иначе говоря, повышение плотности образца достигается за счет определенного изменения геометрии кристаллитов.

Приведенные выше теоретические соотношения позволяют установить характер таких изменений. Чтобы сделать это, мы нанесли на один график (рис. 3) экспериментальную зависимость относительного модуля Юнга от плотности [13] и теоретические кривые, рассчитанные по формуле (15), в которой параметр l/D принимает значения от 0.1 до 0.5 с шагом 0.1. В расчетах плотность аморфной области ρ_a , в соответствии с работой [14], бралась равной $0.857 \text{ г}/\text{см}^3$, плотность кристаллической области $\rho_k \approx 0.993 \pm 0.003 \text{ г}/\text{см}^3$ [6]. При этом считалось, что относительный модуль Юнга и относительный модуль сдвига совпадают. Точки пересечения экспериментальной и теоретических кривых позволяют судить об изменении параметра l/D в зависимости от плотности образца. Как следует из данных рис. 3, с ростом плотности отношение l/D убывает.

Исследования микроструктуры частично кристаллических образцов ПЭ [6] указывают на то, что при их перекристаллизации с увеличением степени кристалличности (а, значит, и плотности) линейные размеры аморфной области изменяются слабо, но возрастает эффективный диаметр се-

чения кристаллитов плоскостью, перпендикулярной направлению цепей макромолекул. Таким образом, при перекристаллизации ПЭ величина l изменяется слабо, а значение D возрастает с повышением плотности образца. Следовательно, с увеличением плотности при перекристаллизации отношение l/D действительно падает. Это соответствует представлениям о росте кристаллитов за счет присоединения складок цепей к боковым поверхностям кристалла, при котором размер кристалла вдоль направления ориентации цепей изменяется слабо [6]. С учетом сказанного, полученные теоретические соотношения представляются корректными, и можно считать, что наблюдается качественное соответствие теории и эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слуцкер А.Н., Мирзоев О. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 828.
2. Heuvel H.M., Lucas L.J., Van Den Heuvel C.J.M., De Weijer A.P. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 45. P. 1649.
3. Parker S.F., Maddams W.F., Vickers M.E., Williams K.P.J., Downs G.W. // Polymer. 1996. V. 37. № 13. P. 2755.
4. Perez J. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 1. С. 102.
5. Роузен Б. Разрушение твердых полимеров. М.: Химия, 1971.
6. Тюдзе Р., Каваи Т. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1977.
7. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987.
8. Erhardt P.F., Stein R.S. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. № 11. P. 4898.
9. Oda T., Sakaguchi N. // Chem. High Polymers. 1968. V. 25. P. 588.
10. Ландау Л.Д., Лишинец Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987.
11. Мандельберн Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л.: Химия, 1966.
12. Козлов Г.В., Белошенко В.А., Слободина В.Г., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 6. С. 1056.
13. Davidse P.D. // J. Polym. Sci. 1962. V. 59. P. 389.
14. Shibukawa T., Gupta V.D., Turner R., Dillon J.H., Tobolsky A.V. // Textile Res. J. 1962. Т. 32. P. 810.

Elastic Properties of Semicrystalline Polymers

V. E. Zgaevskii, V. S. Smirnov, Yu. B. Kalmykov, and Yu. M. Mikhailov

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—Based on the scaling model approach, the elastic properties of a semicrystalline polymer material are described. It was shown that the free energy density of a sample is expressed as the product of the first invariant of the deformation tensor and a coefficient (an analogue of the first Mooney constant) depending on the molecular and structural characteristics of the model. The obtained relationship allows an expression for the shear modulus of the material to be written in the standard manner which, unlike conventional relationships, does not include in explicit form the volume fraction of crystallites. As a measure of crystallinity, the ratio of the crystallite dimension in the direction of orientation of macromolecules' axes with respect to the long spacing is used in this expression. The results obtained are compared with the experimental data available from the literature.