

05;12

Об одном из надмолекулярных механизмов нелинейной вязкоупругости ориентированных полимеров

© А.М. Сталевич, Б.М. Гинзбург

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна,
191186 Санкт-Петербург, Россия
Институт проблем машиноведения РАН,
199178 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: stal@sutd.ru

(Поступило в Редакцию 27 февраля 2004 г.)

На основе результатов исследований процессов релаксации нагруженного состояния высокоориентированных полимерных систем (главным образом волокон из полиэтилентерефталата, полиамида 6, поливинилового спирта и др. полимеров) развивается феноменологическая модель вязкоупругости указанных систем. Наблюдаемое влияние внешних механических воздействий на спектры релаксации качественно согласуется с особенностями деформирования кристаллоподобных тяжей, находящихся в аморфных межкристаллических прослойках фибриллярной надмолекулярной структуры.

Характер поведения высокоориентированных полимерных волокон под действием внешней нагрузки имеет большое значение для различных областей техники, где применяются либо непосредственно волокна, либо композиционные материалы, в которых они играют роль армирующего компонента. В данной работе изучались механические свойства высокоориентированных волокон из полиамида 6, поливинилового спирта, полиэтилентерефталата и др. полимеров. В результате экспериментального исследования ряда процессов, характерных для технического применения полимерных волокон (ползучести, равномерного растяжения при различных скоростях в области малых деформаций, релаксации деформации при частичной или полной разгрузке в зоне неразрушающих механических напряжений и т.п.), была предложена феноменологическая модель вязкоупругости указанных волокон [1–5], описываемая уравнением

$$\sigma_t = E_0 \varepsilon_t + \int_{\infty}^{\ln t} \varepsilon_{t-s} (\partial E_{\varepsilon s} / \partial (\ln s)) d(\ln s), \quad (1)$$

где σ_t и ε_t — напряжение и деформация в момент времени t ; t — длительность деформирования; θ — текущее время в интервале значений от нуля до t ; $s = t - \theta$ — отрезок времени, соответствующий переходу от конечного значения деформации ε_{θ} до ее текущего значения $\varepsilon_{\theta} = \varepsilon_{t-s}$ (рис. 1); $E_{\varepsilon s}$ — релаксирующий модуль, зависящий от времени и от деформации (как от параметра); $\partial E_{\varepsilon s} / \partial (\ln s)$ — производная релаксирующего модуля по времени, которая в первом приближении может интерпретироваться как распределение релаксирующих частиц по собственным временам релаксации [3].

Для одного из простейших экспериментов — определения релаксации при $\varepsilon = \text{const}$ из (1) получается выражение для релаксирующего модуля в виде

$$E_{\varepsilon t} = \sigma_t / \varepsilon = E_0 - (E_0 - E_{\infty}) \varphi_{\varepsilon t}, \quad (2)$$

где E_0 — начальное квазиупругое значение модуля; E_{∞} — квазиравновесное значение модуля; $\varphi_{\varepsilon t}$ — нормированная функция времени t , зависящая от параметра ε и изменяющаяся в интервале значений от нуля при $t \ll \tau$ до единицы при $t \gg \tau$, τ — реальное время релаксации.

Опыт показал, что при аппроксимации процессов релаксации в качестве $\varphi_{\varepsilon t}$ удобно использовать интеграл вероятности

$$\varphi_{\varepsilon t} = (2\pi)^{-0.5} \int_{-\infty}^{V_{\varepsilon t}} \exp(-0.5z^2) dz, \quad (3)$$

где

$$V_{\varepsilon t} = a_{\varepsilon}^{-1} \ln t / \tau_{\varepsilon} \quad (4)$$

— аргумент-функционал, содержащий константу a_{ε} и среднестатистическое время релаксации τ_{ε} , зависящее от деформации как от параметра.

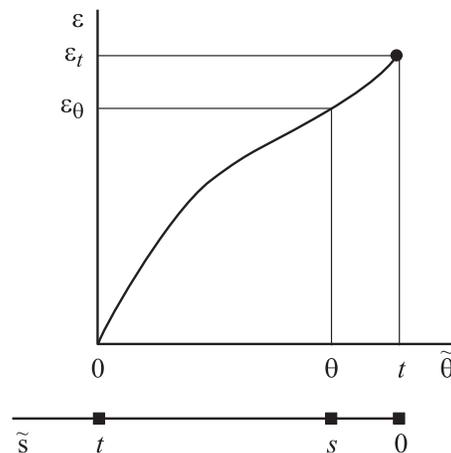


Рис. 1. Схема, поясняющая интегрирование при вычислении напряжения по формуле (1).

Из приведенных формул видно, что в нормированном виде ядро релаксации под интегалом (1) представляет собой гауссовское распределение

$$\partial\varphi_{\epsilon s}/\partial(\ln s) = (2\pi)^{-0.5} a_{ne}^{-1} \exp(-0.5V_{\epsilon s}^2), \quad (5)$$

которое можно интерпретировать в первом приближении как нормированное нормальное распределение релаксирующих частиц по собственным временам релаксации [13].

Взаимосвязь между напряжением и деформацией, изменяющихся во времени, с учетом протекающей релаксации (1) можно записать также в виде [3]

$$\epsilon_t = E_0^{-1}\sigma_t + \int_{-\infty}^{\ln t} \sigma_{t-s}(\partial D_{\sigma s}/\partial(\ln s))d(\ln s) \quad (6)$$

при соблюдении условия

$$E_0^{-1}E_{\epsilon t} + \int_{-\infty}^{\ln t} E_{\epsilon t-s}(\partial D_{\sigma s}/\partial(\ln s))d(\ln s) = 1, \quad (7)$$

где $D_{\sigma t} = \epsilon_{\sigma t}/\sigma$ — податливость при простой ползучести $\epsilon_{\sigma t}$ и при напряжении $\sigma = \text{const}$.

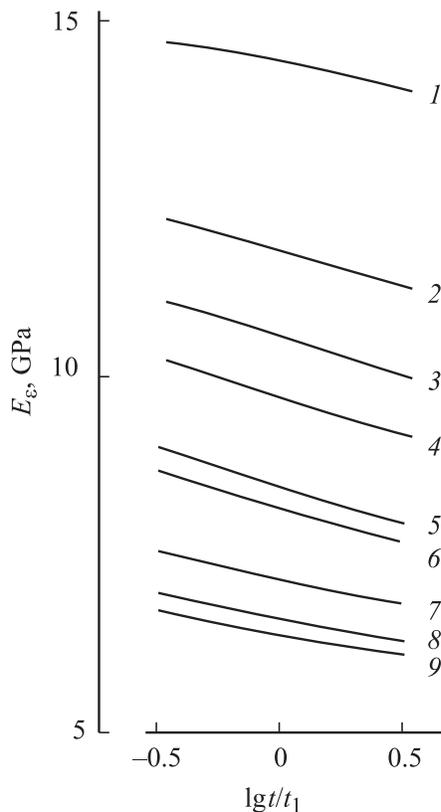


Рис. 2. Зависимости релаксирующего модуля полифиламентных нитей из полиэтилентерефталата от времени при различных значениях относительной деформации: $\epsilon = 0.75$ (1), 1.0 (2), 1.25 (3), 1.5 (4), 1.75 (5), 2.0 (6), 2.5 (7), 3.0 (8), 3.5% (9); $t_1 = 1$ min.

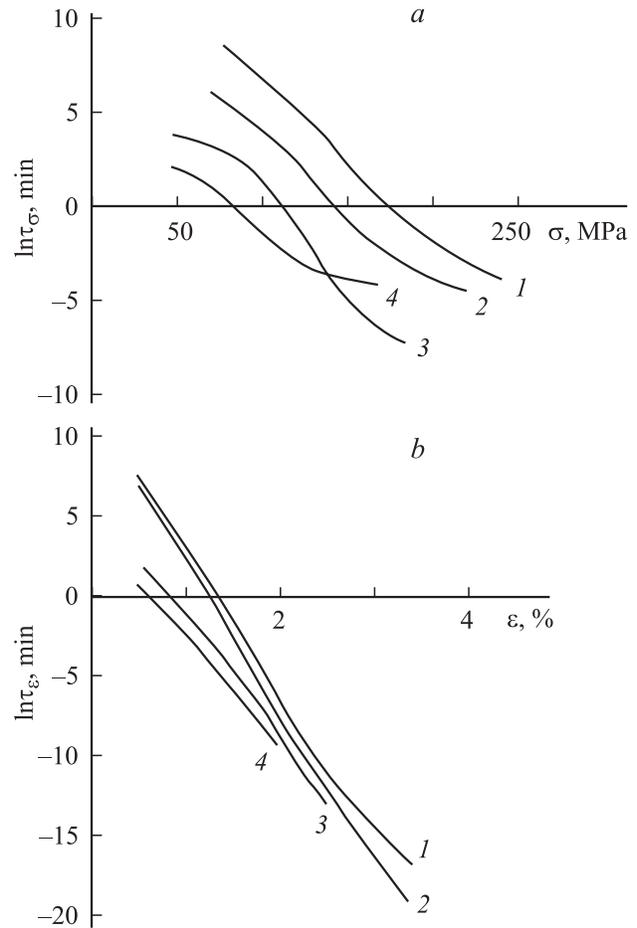


Рис. 3. Зависимости среднестатистического времени запаздывания от напряжения (а) и среднестатистического времени релаксации усилия от деформации (б) для полифиламентных нитей из полиэтилентерефталата при различных температурах: 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 80°С (4)

По аналогии с аппроксимацией релаксирующего модуля (2)–(5) производится аппроксимация измеряемой податливости. В этом случае аналогом значений среднестатистического времени релаксации является среднестатистическое время запаздывания (к квазиравновесному состоянию) [3].

Типичный пример „семейства“ временных зависимостей релаксирующего модуля для полифиламентных нитей из полиэтилентерефталата приведен на рис. 2, а соответствующая зависимость среднестатистического времени релаксации от деформации, а также зависимость среднестатистического времени запаздывания от напряжения — на рис. 3. Убывающий характер этих зависимостей означает, что по мере деформирования релаксационный спектр, также как и спектр запаздывания, перемещается в сторону малых времен. Такое перемещение представляет собой разновидность нелинейности вязкоупругих свойств, вызванную активирующим влиянием внешнего механического воздействия

на процесс релаксации [1,2]. Указанное перемещение спектров можно считать также проявлением своеобразной деформационно-временной или сило-временной аналогии [1–3]. Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 2, 3, наблюдаются для высокоориентированных пленок и моноволокон из полиэтилентерефталата, моноволокон и полифиламентных нитей из полиамида 6, поливинилового спирта и полиакрилонитрила. Следует отметить, что полиакрилонитрил не является со структурных позиций типичным аморфно-кристаллическим полимером: для его упорядоченных областей характерно наличие порядка только в направлении поперек осей макромолекул (гексагональная упаковка хаотически вращающихся молекулярных цилиндров [6]). Однако полученные результаты исследований механической релаксации позволяют предположить, что надмолекулярная структура высокоориентированных волокон из полиакрилонитрила подобна структуре аморфно-кристаллических полимеров, т. е. вдоль оси волокон имеется последовательное чередование областей с более и менее упорядоченной структурой.

Для выявления наиболее вероятного микромеханизма указанного влияния внешних усилий на спектры релаксации необходимо проанализировать сложившиеся представления о надмолекулярной структуре высокоориентированных полимеров. Интенсивность измеряемой макрорелаксации внешнего усилия определяется количеством сегментально-молекулярных перегруппировок, происходящих прежде всего в аморфных межкристаллических прослойках. Если бы количество и объем таких прослоек не изменялись, то не наблюдались бы существенные отклонения от линейной вязкоупругости. Другими словами, на рис. 3 была бы горизонтальная прямая, означающая неизменность релаксационного спектра. Наблюдаемая же „изменчивость“ спектра по мере деформирования (рис. 3), вероятнее всего, означает существование обратимого увеличения весовой доли молекул, находящихся в аморфном состоянии, которые имеют меньшие времена релаксации по сравнению с молекулами, находящимися в более упорядоченных областях — кристаллитах и кристаллоподобных тяжах.

Представления о кристаллоподобных тяжах в аморфных прослойках аморфно-кристаллических полимеров (рис. 4) были развиты ранее [7–9]. В работе [7] определялось молекулярно-массовое распределение продуктов травления пленок полиэтилена дымящей азотной кислотой. Кислота разрушала макромолекулы только в аморфных участках и в местах складывания макромолекул на границах кристаллитов. Молекулярно-массовое распределение оказалось бимодальным, причем один пик распределения соответствовал размеру кристаллитов вдоль цепи, а второй пик — тому же размеру плюс длина большого периода. Отсюда был сделан вывод о существовании плотных кристаллоподобных тяжей в аморфных участках, которые успешно противостоят разрушительному действию кислоты.

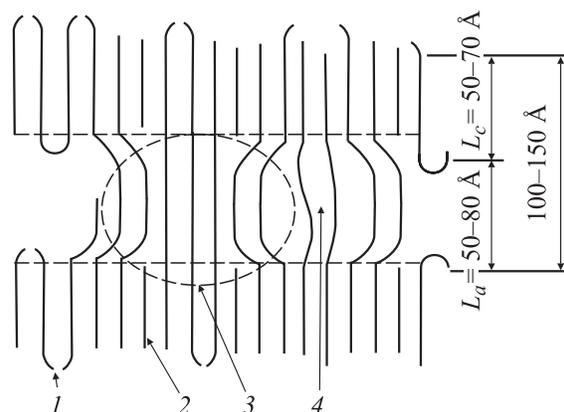


Рис. 4. Модель надмолекулярной структуры высокоориентированных образцов аморфно-кристаллических полимеров. 1 — места складывания макромолекул, разрушающиеся при обработке дымящей азотной кислотой [7]; 2 — макромолекулы в кристаллитах; 3 — область плотного кристаллоподобного тяжа в аморфной прослойке; 4 — рыхлые аморфные прослойки. Конкретные значения размеров больших периодов, размеров кристаллитов и аморфных прослоек для полиэтилена низкой плотности взяты из работы [7].

В работе [8] изучалось влияние сорбции йода волокнами из поливинилового спирта и был сделан вывод, что в аморфных участках существуют молекулярные тяжи с повышенной плотностью, близкой к кристаллической, поэтому недоступные для йода. В работе [9] вывод о существовании областей повышенной плотности в пределах аморфных прослоек был сделан на основании изменений интенсивности высокоориентированных пленок из различных полимеров.

В работе [10] указывается, что абсолютное значение интегральной интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния от ориентированных волокон из полиэтилентерефталата значительно меньше предсказываемого для двухфазной модели фибрилл с большими периодами. В принципе это может быть объяснено наличием межфибриллярных аморфных прослоек или дефектностью кристаллитов, но в свете развиваемых нами представлений объяснением может служить и наличие кристаллоподобных тяжей. Подтверждение этих представлений применительно к волокнам из полиэтилентерефталата можно найти в ряде работ. Так, Biangardi и Zachmann методами ЯМР, широкоугольной и малоугловой рентгенографии показали, что в волокнах из полиэтилентерефталата наряду с подвижным аморфным компонентом имеется жесткий, малоподвижный аморфный компонент, состоящий из „выпрямленных“ высокоориентированных сегментов цепей [10]. В другой работе показано, что аморфное гало на широкоугольных рентгенограммах волокон из полиэтилентерефталата соответствует суперпозиции хаотически ориентированного и высокоориентированного компонентов, а на основании совокупности подобных данных был сделан вывод о

наличии в упомянутых волокнах третьей фазы, или „ориентированной мезофазы“ [10]. Все указанные результаты вполне согласуются с представлениями о кристаллоподобных тяжях.

Под действием нагрузки или при повышении температуры происходят обратимый распад тяжей и увеличение весовой доли сегментов макромолекул в аморфных прослойках. Таким образом, наблюдаемая изменчивость релаксационного спектра как разновидность нелинейности вязкоупругих свойств высокоориентированного полимера объясняется обратимым распадом тяжей, расположенных в аморфных прослойках. С такой интерпретацией нелинейно-наследственной вязкоупругости в целом согласуются результаты других исследований механического поведения высокоориентированных волокон из аморфно-кристаллических полимеров — восстановительных деформационных процессов, происходящих после полной или частичной разгрузки [4] и высокоскоростного их растяжения [5]. Кроме того, наблюдаемое отставание восстановительных деформационных процессов от прогнозируемого уравнением (1) [4], зависимость измеряемого модуля упругости от скорости деформации [5], возможность учета релаксационных вкладов при высоких скоростях деформирования [5] — все эти особенности деформационного поведения ориентированных аморфно-кристаллических образцов полимеров по крайней мере не противоречат изложенной выше специфической роли тяжей.

Ведущая роль „распада“ тяжей подтверждается также оценками значений потенциальных барьеров макромолекулярной подвижности, определяющей процессы ползучести и релаксации. Оценки проводили по формуле Аррениуса–Больцмана

$$U_{\sigma} = RT \ln \tau_{\sigma} / \tau_0 \text{ или } U_{\varepsilon} = RT \ln \tau_{\varepsilon} / \tau_0, \quad (8)$$

где τ_0 — среднестатистическое время запаздывания, определяемое по „семействам“ кривых податливости при ползучести [3]; τ_{ε} — среднестатистическое время релаксации, определяемое по „семействам“ временных зависимостей релаксирующего модуля [3]; $\tau_0 = \text{const}$; T — температура Кельвина; R — универсальная газовая постоянная.

Зависимости вычисляемых по формулам (8) потенциальных барьеров соответственно от напряжения и деформации, как видно из рис. 5, можно считать линейными

$$U_{\sigma} = U_0 - \gamma\sigma, \quad U_{\varepsilon} = U_0 - \gamma E_{\tau} \varepsilon, \quad (9)$$

где $E_{\tau} = 0.5(E_0 + E_{\infty})$ — среднее значение релаксирующего модуля.

При $\tau_0 = 10^{-13}$ s получаются следующие численные значения энергетических констант: $U_0 = 100$ kJ/mol и $\gamma \approx 0.4$ nm³. Таким значениям соответствует сегментальная подвижность на молекулярном уровне структуры, что не противоречит предположению о существовании кристаллоподобных тяжей в межкристаллитных аморфных прослойках.

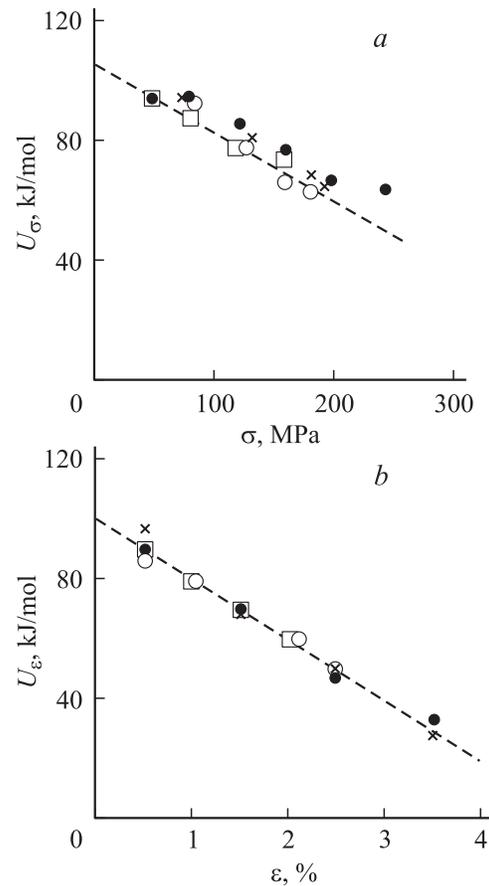


Рис. 5. Зависимости энергии активации процессов ползучести от напряжения (а) и релаксации напряжения от деформации (б) для полифиламентных нитей из полиэтилентерефталата при различных температурах: 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 80°С (4).

Проведем оценку размеров элементарных „носителей“ релаксационных процессов. Величина больших периодов в высокоориентированных образцах гибкоцепных аморфно-кристаллических полимеров обычно колеблется в пределах 10–20 nm, сравнительно редко достигая 30–50 nm при достаточно высоких температурах обработки. На рис. 6 представлены наиболее типичные соотношения между размерами больших периодов, продольных размеров кристаллитов и аморфных участков для трех полимеров [11]: для полиэтилентерефталата длина аморфных прослоек меняется от 5 до 8 nm. Для проведения количественных оценок примем среднюю величину 6.5 nm. Тогда в поперечнике указанный носитель имеет площадь $\sim 0.4/6.5 \approx 0.06$ nm², а линейный размер в поперечнике составляет ~ 0.25 nm, что по порядку величины удовлетворительно согласуется с межмолекулярными расстояниями в кристаллической решетке и в аморфных прослойках. Таким образом, элементарным носителем релаксационных процессов, по-видимому, является сегмент макромолекулы длиной 5–8 nm, что представляется разумным результатом

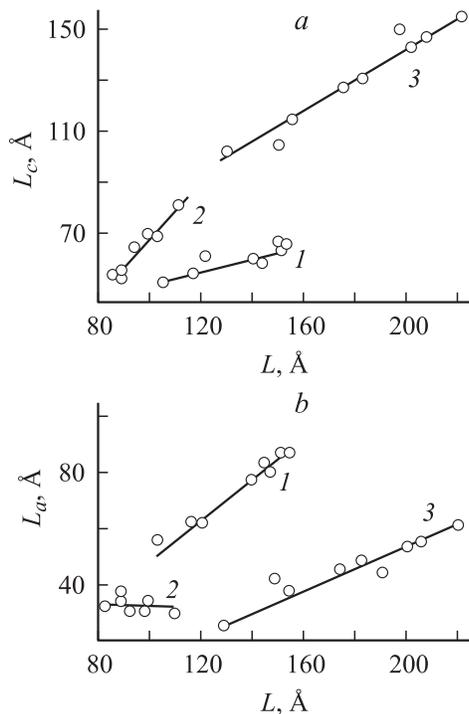


Рис. 6. Соотношения между величинами больших периодов L , продольных размеров кристаллитов L_c (а) и продольных размеров аморфных участков L_a (б) для ряда ориентированных полимеров: 1 — полиэтилентерефталата, 2 — полиамида 6, 3 — полиэтилена [11].

с физической точки зрения. Количество мономерных звеньев, кооперативно участвующих в релаксационных процессах, зависит от длины проекции звена на ось текстуры. В частности, для полиэтилентерефталата эта длина (параметр c элементарной ячейки) составляет ~ 1.075 nm [12]. Тогда в элемент сегментальной подвижности входит 5–7 мономерных звеньев.

Теперь проанализируем полученное значение энергии активации. В одном мономерном звене полиэтилентерефталата вдоль хребта макромолекулы имеется 24 атома (с учетом того, что в каждом бензольном кольце их 6). Обычно энергия межмолекулярного Ван-дер-ваальсова взаимодействия составляет 0.1–1 kJ/mol [13]. Тогда в релаксационном движении одновременно участвует не менее 100 атомных контактов, или не менее 4–5 мономерных звеньев, что удовлетворительно согласуется с величиной кооперативного элемента, полученного из величины активационного объема γ .

Проведенные оценки кинетических характеристик согласуются с предположением о ведущей роли обратимого распада кристаллоподобных тяжей в микромеханизме наблюдаемого активирующего действия макродеформирования на спектры релаксации.

Работа выполнена в рамках Государственного контракта НФМ-1/03.

Список литературы

- [1] Сталевич А.М. // Проблемы прочности. 1981. № 12. С. 95–98.
- [2] Сталевич А.М. // Изв. вузов. Технол. текстил. пром. 1980. № 3. С. 95–98.
- [3] Сталевич А.М. Деформирование ориентированных полимеров. СПб.: Изд-во СПбГУТД, 2002. 250 с.
- [4] Сталевич А.М., Роот Л.Е. // Проблемы прочности. 1988. № 1. С. 43–45.
- [5] Сталевич А.М., Сударев К.В., Сталевич З.Ф. // Проблемы прочности. 1986. № 4. С. 86–89.
- [6] Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 273 с.
- [7] Meinel G., Peterlin A. // J. Polymer Sci. A-2. 1968. Vol. 6. N 3. P. 587–605.
- [8] Туйчиев Ш., Султанов Н., Гинзбург Б.М., Френкель С.Я. // Высокомолекулярные соединения. А. 1970. Т. 12. № 9. С. 2025–2035.
- [9] Гинзбург Б.М., Султанов Н. // Высокомолекулярные соединения. А. 2001. Т. 43. № 7. С. 1140–1151.
- [10] Schultz J.M. // Oriented Polymer Materials / Ed. S. Fakirov. Heidelberg: Hüthig and Wepf Verlag Zug; Oxford CT/USA, 1996. P. 361–393.
- [11] Statton W.O. // J. Polymer Sci. 1959. Vol. 41. N 138. P. 143–155.
- [12] Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. М.: Мир, 1976. 624 с.
- [13] Дашевский В.Г., Китайгородский А.И. // Физический энциклопедический словарь / Под ред. А.М. Прохорова. М.: Советская энциклопедия, 1984. С. 400.