

TERMODYNAMIKA DEFORMACJI KRYSZTAŁITÓW POLIMERU ZANURZONYCH W NAPRĘŻONYM OŚRODKU AMORFICZNYM

LESZEK JARECKI (WARSZAWA)

Szeroko stosowane kalorymetryczne, dylatometryczne, rentgenowskie, mikroskopowe i inne metody badań strukturalnych wskazują na to, że w niektórych polimerach można mówić o zjawisku krystalizacji oraz występowaniu struktury krystalicznej i amorficznej. Krystaliczne próbki polimeru mają zwykle strukturę polikrystaliczną, gdzie poniżej temperatury topnienia występują równocześnie dwie fazy, krystaliczna i amorficzna, nie będące ze sobą w równowadze termodynamicznej. Powszechnie wiadomo, że taką częściowo krystaliczną strukturę posiadają włókna, folie i inne wyroby formowane z polimerów zdolnych do krystalizacji.

W czasie formowania czy przetwarzania polimerów często krystalizacji towarzyszy deformacja i orientacja makrocząsteczek łańcuchowych fazy amorficznej, wywołana działaniem sił zewnętrznych (przy rozciąganiu, wytłaczaniu, prasowaniu itp). W takich warunkach, w obszarach amorficznych powstają naprężenia działające następnie na krystality i powodujące ich deformację. Oczywiście, ze względu na anizotropowość fizycznych i mechanicznych własności krystalitów, energia oraz wielkość deformacji zależą od orientacji tych krystalitów w polu sił zewnętrznych deformujących układ.

W jednej z wcześniejszych prac ZIABICKI [1] zwrócił uwagę na to, że wzrost równowagowej temperatury topnienia polimerów w warunkach orientacji molekularnej może być wywołany nie tylko deformacją łańcuchów fazy amorficznej, ale także deformacją krystalitów zanurzonych w deformowanym ośrodku amorficznym. FLISI ze współpracownikami [2] próbowali w sposób półempiryczny określić energię deformacji krystalitów, lecz przewidywane przez nich efekty są niewiarygodnie silne. Wyniki badań przeprowadzonych przez tych autorów nie mogą być brane pod uwagę, ponieważ przyjęto założenie, że kryształy deformują się tak samo, jak faza amorficzna, co prowadzi do deformacji kryształów 10^3 - 10^4 razy większych niż w rzeczywistości.

Niniejsza praca stanowi próbę określenia energii swobodnej i entalpii deformacji części krystalicznej polimeru i zależności tych funkcji termodynamicznych od orientacji krystalitów w przyłożonym zewnętrznym polu sił deformujących. Znajomość zależności funkcji termodynamicznych od deformacji krystalitów pozwoliłaby na oszacowanie wpływu tego efektu na termodynamikę i kinetykę krystalizacji polimerów oraz na orientację krystalitów.

1. Założenia modelowe

Rozważanym układem jest zbiór krystalitów polimeru zanurzonych w ośrodku amorficznym. Wymiary krystalitów są znacznie mniejsze od makroskopowych wymiarów bada-

nej próbki, z drugiej strony zaś znacznie większe od wymiarów elementów kinetycznych fazy amorficznej (segmentów statystycznych). W tej sytuacji otoczenie amorficzne można traktować jako ośrodek ciągły, w którym zanurzone są drobne ciała krystaliczne. W celu uproszczenia obliczeń założono również jednorodność matrycy amorficznej.

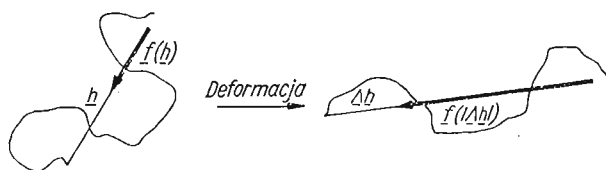
Na poziomie molekularnym ośrodek amorficzny może mieć strukturę usieciowaną, gdzie łańcuchy polimeru łączą się ze sobą w węzłach lub też strukturę nieusieciowaną ze swobodnymi łańcuchami (roztwory, stopy). W pierwszym przypadku faza amorficzna ma własności ciała sprężystego, przy czym sprężystość związana jest głównie z entropią łańcuchów tworzących sieć.

W świetle dotychczasowych badań wydaje się, że wpływ oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych i międzycząsteczkowych na własności sprężyste jest stosunkowo mały [3–8]. Znane są równania konstytutywne elastyczności polimerów usieciowanych, wyprowadzone na gruncie kinetycznej teorii elastyczności kauczków, analogicznej do kinetycznej teorii gazu doskonałego. W zakresie małych deformacji równania stanu sformułowane zostały przy założeniu gaussowskiej statystyki konformacji łańcuchów [9, 10], a dla dużych deformacji zakładano statystyki niegaussowskie [11–13]. Dość często stosowane jest również fenomenologiczne równanie zaproponowane dla większych deformacji przez MOONEYA i RIVLINA [14, 15].

Jeśli faza amorficzna ma strukturę nieusieciowaną (roztwory, stopy), to zachowuje się ona jak ciecz lepka. Deformacja makrocząsteczek łańcuchowych następować może jedynie na skutek lepkiego tarcia z cząsteczkami rozpuszczalnika (rozcieńczone roztwory), bądź z sąsiednimi łańcuchami (roztwory i stopy) podczas przepływu.

W wyniku deformacji molekularnej między końcami każdej zdeformowanej makrocząsteczki działa siła elastyczna \mathbf{f} skierowana wzdłuż wektora \mathbf{h} łączącego końce łańcucha (rys. 1). Siła ta powoduje powstawanie naprężeń w zdeformowanym polimerze amorficznym i określa «lokalne» naprężenie \mathbf{p} w otoczeniu jednego łańcucha [16]

$$(1.1) \quad \mathbf{p}(\mathbf{h}) = \nu \mathbf{f} \mathbf{h}^T - p_0 \mathbf{I},$$



Rys. 1. Deformacja makrocząsteczki łańcuchowej

gdzie ν jest liczbą łańcuchów w jednostce objętości fazy amorficznej. Siła elastyczna \mathbf{f} zdefiniowana jest następująco:

$$(1.2) \quad \mathbf{f}(\mathbf{h}) \equiv \frac{\partial F(h, T)}{\partial h} \frac{\mathbf{h}}{h},$$

gdzie F oznacza energię swobodną makrocząsteczki łańcuchowej, T — temperaturę bezwzględną, p_0 — ciśnienie otoczenia, zaś \mathbf{I} — tensor jednostkowy.

Dla łańcuchów gaussowskich, przy zaniedbaniu energii oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych, siła elastyczna jest liniową funkcją wektora odległości \mathbf{h} końców łańcucha [17]

$$(1.3) \quad \mathbf{f}(\mathbf{h}) = 3 \frac{kT}{\langle h_0^2 \rangle} \mathbf{h},$$

gdzie parametr statystyczny $\langle h_0^2 \rangle$ jest średnim kwadratem odległości końców swobodnego łańcucha, k — stałą Boltzmanna.

Dla łańcuchów niegaussowskich (rozkład Kuhna-Grüna), z uwzględnieniem oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych w przybliżeniu modelu izomerów obrotowych, wyrażenie na siłę elastyczną ma postać [19]

$$(1.4) \quad \mathbf{f}(\mathbf{h}) = - \frac{2\nu kT}{\langle h_0^2 \rangle} \left[\sum_{i=1}^{\infty} A_i \left(\frac{h^2}{\langle h_0^2 \rangle} \varepsilon_0 \right)^{i-1} \right] \mathbf{h}.$$

W tym wyrażeniu charakterystyka statystyczna $\langle h_0^2 \rangle$ określa średni kwadrat odległości końców łańcucha zbudowanego ze swobodnie połączonych segmentów długości a_0 , zdefiniowanej następująco:

$$(1.5) \quad a_0 = \lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ l \rightarrow \infty}} a(h, l),$$

gdzie a jest długością segmentu statystycznego zdeformowanego łańcucha o skończonej długości konturowej l . Współczynniki A_i we wzorze (1.4) mają postać rozwinięcia w szereg względem małego parametru ε_0 , będącego odwrotnością liczby segmentów statystycznych o długości a_0 w łańcuchu

$$(1.6) \quad A_i = \sum_{j=i}^{\infty} A_{ij} \varepsilon_0^{j-i},$$

gdzie $\varepsilon_0 = a_0/l$;

$$(1.6a) \quad A_{11} = \frac{3}{2},$$

$$(1.6b) \quad A_{12} = \frac{3}{2} \sin^2 \frac{\alpha}{2} (1 - \cos \varphi) \frac{(1+2w)^2}{[1 + (1 + \cos \varphi)w]^3},$$

$$(1.6c) \quad A_{22} = \frac{9}{4} \left\{ \frac{1}{5} - \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\alpha}{2} (1 - \cos \varphi) \frac{(1+2w)^2}{[1 + (1 + \cos \varphi)w]^3} \right\}.$$

Wyrażenia na współczynniki A_{ij} wyprowadzono dla trzech typów izomerów (trans, gauche-1, gauche-2), gdzie α jest kątem wartościowości, φ kątem rotacji izomeru gauche mierzonym względem izomeru trans (potencjał rotacyjny symetryczny względem izomeru trans)

$$(1.6d) \quad w = \exp(-\Delta E/kT),$$

gdzie ΔE jest różnicą energii izomerów obrotowych.

ABBE i FLORY [20] oraz ALLEGRA i AVITABILE [21] analizowali deformację pojedynczego łańcucha polietylenu stosując tzw. metodę macierzy FLORY'EGO, lecz autorzy ci nie uzyskali analitycznych wyrażeń na energię swobodną czy siłę elastyczną zdeformowanego łańcucha. Uzyskano jedynie wyniki numeryczne.

Tensor naprężeń w dowolnym punkcie polimeru amorficznego, traktowanego jako ośrodek ciągły i jednorodny, jest średnią tensora «lokalnego» naprężenia \mathbf{p} względem aktualnego rozkładu wektorów koniec–koniec, $W(\mathbf{h})$

$$(1.7) \quad \langle \mathbf{p} \rangle \equiv \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{p}(\mathbf{h}) W(\mathbf{h}) d\mathbf{h}.$$

Zakładając afiniczną deformację łańcuchów, rozumianą jako deformację wektorów \mathbf{h} (rys. 1), tensor naprężeń $\langle \mathbf{p} \rangle$ ma postać szeregu [18]

$$(1.8) \quad \langle \mathbf{p} \rangle = \frac{2}{3} \frac{\nu k T}{\sqrt{\det \mathbf{\Gamma}}} \left[A_1 \frac{\langle h_*^2 \rangle}{\langle h_0^2 \rangle} \mathbf{\Gamma} + \frac{1}{5} A_2 \frac{\langle h_*^4 \rangle}{\langle h_0^2 \rangle^2} (2\mathbf{\Gamma}^2 + \mathbf{\Gamma} \operatorname{tr} \mathbf{\Gamma}) \varepsilon_0 + \dots \right] - p_0 \mathbf{I},$$

gdzie $\mathbf{\Gamma}$ jest tensorem deformacji molekularnej zdefiniowanym

$$(1.8a) \quad \mathbf{\Gamma} = \mathbf{\Lambda} \mathbf{\Lambda}^T,$$

($\mathbf{\Lambda}$ — tensor gradientu deformacji).

$\langle h_*^2 \rangle$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) są średnimi wartościami dla niezdeformowanego, wyjściowego układu rzeczywistych łańcuchów (sieci, stopy, roztwory). Dla idealnej (stała funkcjonalność) i monodispersyjnej (jednakowa długość łańcuchów) sieci polimeru [22, 23]

$$(1.9) \quad \frac{\langle h_*^2 \rangle}{\langle h_0^2 \rangle} = \frac{2}{s_n},$$

gdzie $s_n = 3, 4, \dots$ określa funkcjonalność węzła sieci.

Naprężenia pojawiające się w otoczeniu amorficznym działają następnie na krystality powodując ich deformację. Deformacja ta jest jednak znacznie mniejsza od deformacji otoczenia. Wynika to z faktu, że moduły sprężystości krystalitów są o trzy, cztery rzędy wyższe od modułów polimeru w stanie amorficznym. Nie wnikając w morfologię krystalitów, w przewidywanym zakresie naprężeń krystality można traktować jako anizotropowe i jednorodne ciała liniowo-sprężyste, nawet jeśli uwzględni się nieliniowe deformacje otoczenia amorficznego.

STACHURSKI i WARD [24] wyznaczyli doświadczalnie wartości modułów sprężystości krystalitów polietylenu zakładając cylindryczną symetrię własności sprężystych (pięć stałych materiałowych).

Ostatnio MC CULLOUGH [25] zaproponował metodę obliczania modułów sprężystości krystalitów polimerów na podstawie numerycznie wyznaczonych zależności energii oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych i międzycząsteczkowych od deformacji komórki elementarnej. Autor [25] przeprowadził obliczenia energii oddziaływań dla krystalicznych parafin i polietylenu uwzględniając możliwe defekty, sztywne, równoległe przesunięcia łańcuchów względem siebie, sztywne obroty łańcucha i skręcenia w łańcuchu. Powszechnie wiadomo, że metody takie można stosować dla wyznaczenia stabilnych struktur ciał kry-

stalicznych, ale obliczone wartości energii mogą być obarczone poważnym błędem, toteż wartości modułów mogą również odbiegać od rzeczywistych.

W celu sformułowania warunków brzegowych założono, że na brzeg każdego jednorodnego ciała liniowo-sprężystego, zanurzonego w ośrodku amorficznym, działa jednorodne pole naprężeń σ takie, jak w fazie amorficznej bez inkluzji krystalicznych:

$$(1.10) \quad \sigma(\partial X) = \langle p \rangle = \text{const},$$

gdzie ∂X określa brzeg ciała. W rzeczywistości inkluzje krystaliczne powodują zaburzenia jednorodności pola naprężeń w otoczeniu amorficznym, ale zaburzenia te mogą być zaniedbane jeśli krystality są nieliczne i dość małe w porównaniu z makroskopowymi wymiarami całej próbki. Z uwagi na te założenia dalsze obliczenia będą miały sens dla polimerów o niskich stopniach krystaliczności.

2. Deformacja jednorodnego ciała anizotropowego

W celu wyznaczenia energii swobodnej i entalpii części krystalicznej rozważanego układu należy określić naprężenie i deformację w obszarze każdego z krystalitów. Pola tensorów naprężenia σ i odkształcenia e wewnątrz każdego ciała krystalicznego dla danych warunków brzegowych w postaci (1.10) określone są przez układ równań teorii sprężystości.

Trzy równania równowagi, przy założeniu braku sił masowych i zanikaniu przyspieszeń, mają postać

$$(2.1) \quad \sigma_{ij,j} = 0, \quad i, j = 1, 2, 3,$$

gdzie σ_{ij} są składowymi tensora naprężenia w zewnętrznym, kartezjańskim układzie odniesienia. Zgodnie z powyższymi założeniami zależność między tensorem deformacji e i tensorem naprężenia σ w każdym punkcie ciała będzie przybliżona liniowym równaniem konstytutywnym

$$(2.2) \quad e = \mathfrak{S}\sigma.$$

Tensor \mathfrak{S} , wyrażony w tym samym układzie odniesienia co tensor naprężenia i określający podatność, jest tensorem czwartej walencji, stałym w obszarze ciała (jednorodność).

Rozwiązaniem układu równań teorii sprężystości, spełniającym warunek zgodności odkształceń, jest jednorodne pole naprężeń w całym obszarze rozważanego ciała i takie jak w otoczeniu amorficznym

$$(2.3) \quad \sigma(x) = \sigma(\partial x) = \langle p \rangle.$$

Dla izotermicznej i quasi-statycznej deformacji gęstość energii swobodnej ciał liniowo-sprężystych obliczyć można z ogólnego wzoru [26]

$$(2.4) \quad f = \int \sigma : de = \frac{1}{2} \text{tr}(e\sigma),$$

a gęstość entalpii ze wzoru

$$(2.5) \quad h = Ts - \frac{1}{2} \text{tr}(\mathbf{e}\boldsymbol{\sigma}),$$

gdzie s jest gęstością entropii ciała. Dla polimerów przyjęc można, że entropia s kryształu nie zmienia się z deformacją [27].

Korzystając z rozwiązania (2.3) układu równań teorii sprężystości, prawo Hooke'a dla rozważanego ciała można zapisać w postaci

$$(2.6) \quad \mathbf{e} = \mathfrak{S} : \langle \mathbf{p} \rangle.$$

Stąd

$$(2.7) \quad f = \frac{1}{2} \text{tr}[(\mathfrak{S} : \langle \mathbf{p} \rangle) \langle \mathbf{p} \rangle].$$

Podobnie można zapisać wyrażenie (2.5) na gęstość entalpii.

Zwykle składowe tensora czwartej walencji \mathfrak{S} podane są w układzie osi głównych (ciała ortotropowe), dlatego też wyrażenie (2.7) należy przedstawić w tym układzie.

Ciała zawieszzone w fazie amorficznej mogą być różnie zorientowane względem ustalonego, zewnętrznego układu współrzędnych, w którym określone zostało tensorowe pole naprężeń $\langle \mathbf{p} \rangle$. Wobec tego wyrażenie (2.7) należy stosować dla każdego z ciał oddzielnie, transformując te wzory do układu osi głównych. Niech osie główne danego ciała tworzą z ustalonym układem odniesienia kąty Eulera $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3$. Przy transformacji do układu osi głównych, składowe tensora \mathfrak{S} przechodzą w składowe, których wartości są zwykle znane z pomiarów doświadczalnych. Równocześnie tensor naprężenia $\langle \mathbf{p} \rangle$ przyjmuje postać

$$(2.8) \quad \langle \mathbf{p} \rangle \rightarrow \mathbf{R}(\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3) \langle \mathbf{p} \rangle \mathbf{R}^T(\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3),$$

gdzie \mathbf{R} jest tensorem transformacji polegającej na obrocie do układu osi głównych ciała.

Po transformacji określonej przez tensor obrotu \mathbf{R} wyrażenie (2.7) na gęstość energii swobodnej przyjmuje następującą postać

$$(2.9) \quad f(\mathfrak{S}) = \frac{1}{2} \text{tr}\{[\mathfrak{S} : (\mathbf{R}\langle \mathbf{p} \rangle \mathbf{R}^T)] \mathbf{R}\langle \mathbf{p} \rangle \mathbf{R}^T\}.$$

Podobnie zapisać można wzór (2.5) na gęstość entalpii deformowanego ciała. Symbol \mathfrak{S} określa trójkę kątów Eulera. Zależność energii swobodnej i entalpii od orientacji deformowanego ciała w naprężonym ośrodku amorficznym wynika z zależności tensora obrotu \mathbf{R} od kątów Eulera \mathfrak{S} .

Znajomość składowych tensora \mathfrak{S} charakteryzującego własności mechaniczne ciała oraz tensora naprężenia $\langle \mathbf{p} \rangle$ panującego w ośrodku amorficznym wystarczy do wyznaczenia swobodnej energii oraz entalpii ciała. Ogólnie tensor naprężenia $\langle \mathbf{p} \rangle$ można znaleźć metodami doświadczalnymi, ale dla odkształceń powodujących afiniczną deformację łań-

cuchów fazy amorficznej znane jest również analityczne wyrażenie na tensor naprężeń¹ w postaci (1.8). W tym przypadku dyskutowane funkcje termodynamiczne zależą od tensora deformacji molekularnej $\mathbf{\Gamma}$

$$(2.10) \quad f = f(\mathfrak{S}; \mathbf{\Gamma}) \quad \text{oraz} \quad h = h(\mathfrak{S}; \mathbf{\Gamma}).$$

3. Deformacja zbioru ciał izotropowych i liniowo sprężystych

Jak już wspomniano, polimery krystaliczne są ciałami polikrystalicznymi, zawierającymi również fazę amorficzną. W warunkach izotropowych, kiedy na układ nie działają siły deformujące lub kiedy deformacja jest izotropowa, rozkład kątowy osi głównych krystalitów jest również izotropowy. Najczęściej jednak, w interesujących nas przypadkach, występuje orientacja zarówno części amorficznej (orientacja segmentów statystycznych), jak i części krystalicznej (orientacja osi głównych), przy czym stwierdzono doświadczalnie, że orientacja krystalitów jest dużo silniejsza od orientacji fazy amorficznej [28 - 31].

W celu wyznaczenia energii swobodnej i entalpii części krystalicznej polimeru należy dokonać uśrednienia tych funkcji termodynamicznych, wyprowadzonych dla pojedynczego kryształu uwzględniając aktualną funkcję rozkładu kąтового osi głównych:

$$(3.1) \quad \langle f \rangle = \int f(\mathfrak{S}) \chi(\mathfrak{S}) d\mathfrak{S},$$

$$(3.2) \quad \langle h \rangle = \int h(\mathfrak{S}) \chi(\mathfrak{S}) d\mathfrak{S},$$

gdzie $\chi(\mathfrak{S})$ jest znormalizowaną funkcją rozkładu kąowego osi głównych ciał krystalicznych

$$(3.3) \quad \int \chi(\mathfrak{S}) d\mathfrak{S} = 1.$$

Dla ciał izotropowych otrzymuje się w sposób trywialny

$$(3.4) \quad \langle f \rangle = f \quad \text{oraz} \quad \langle h \rangle = h.$$

Niestety, nieznane jest obecnie wyrażenie, które opisywałoby rozkład kątowy krystalitów w zależności od wszystkich czynników mających wpływ na orientację fazy krystalicznej. Można wymienić kilka mechanizmów orientacji. Jednym z nich jest mechanizm o charakterze termodynamicznym, prowadzący do rozkładu odpowiadającego minimum energii swobodnej całego układu [38]. Orientacja w roztworach i stopach może następować także w wyniku oddziaływań hydrodynamicznych krystalitów z płynącym ośrodkiem. Ostatnio ZIABICKI [32, 38] przewidział występowanie w polimerach silnego efektu o charakterze kinetycznym, związanego z ograniczeniami kątowymi dla nukleacji fazy krystalicznej. Efekt ten występuje w przypadku, kiedy elementy kinetyczne fazy amorficznej nie są kuliste (walce, prostopadłościany itp.). Ograniczenia te prowadzić mogą do silnych orientacji krystalitów powstających z orientowanego polimeru amorficznego [33, 38].

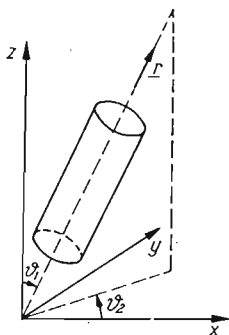
4. Deformacja ciał o symetrii jednoosiowej

Założymy teraz, że krystality polimeru są ciałami jednorodnymi o symetrii jednoosiowej. Celowość przybliżenia kryształów modelem ciała jednorodnego dyskutowali STACHURSKI i WARD [24]. Wyznaczyli oni składowe tensora charakteryzującego podatność kryształów polietylenu. Tensor ten ma postać tensora dla ciał o symetrii jednoosiowej, charakteryzujących się pięcioma stałymi podatnościami. Jednorodność własności sprężystych w całym obszarze ciała zapewnia nam stałość tensora \mathfrak{S} w każdym punkcie tego ciała.

Orientacja ciała jednorodnego o symetrii jednoosiowej jest jednoznacznie określona dwoma kątami ϑ_1 i ϑ_2 (rys. 2). Prawo Hooke'a dla ciał o jednoosiowej symetrii tensora podatności można zapisać w postaci [34]

$$(4.1) \quad \mathbf{e} = k_1(\text{tr}\boldsymbol{\sigma})\mathbf{I} + k_2\boldsymbol{\sigma} + k_3(\mathbf{r}^T\boldsymbol{\sigma}\mathbf{r}) + \frac{1}{2}k_4\left[(\text{tr}\boldsymbol{\sigma})\mathbf{r}\mathbf{r}^T + (\mathbf{r}^T\boldsymbol{\sigma}\mathbf{r})\mathbf{I} + \frac{1}{2}k_5\mathbf{r}(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{r})^T + \boldsymbol{\sigma}\mathbf{r}\mathbf{r}^T\right],$$

gdzie k_i ($i = 1, 2, \dots, 5$) są stałymi sprężystości, a \mathbf{r} jest wersorem osi symetrii ciała.



Rys. 2. Ciało o symetrii jednoosiowej i orientacji ϑ_1, ϑ_2

W zapisie macierzowym tensor podatności \mathfrak{S} reprezentowany jest macierzą kwadratową s_{ij} ($i, j = 1, 2, \dots, 6$). Dla ciał o symetrii jednoosiowej macierz s_{ij} określona jest przez pięć niezależnych stałych materiałowych i ma postać:

$$(4.2) \quad s_{ij} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & s_{44} & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & s_{44} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 2(s_{11} - s_{13}) \end{bmatrix}$$

Dla kryształów polietylenu STACHURSKI i WARD [24] podają:

$$\begin{aligned} s_{11} &= 1,7 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{dynę}, & s_{33} &= 0,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{dynę}, \\ s_{44} &= 66,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{dynę}, & s_{12} &= -0,85 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{dynę}, \\ s_{13} &= 0,25 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{dynę}. \end{aligned}$$

Związek między składowymi macierzy (4.2) a stałymi k_i można znaleźć przyjmując we wzorze (4.1)

$$\vartheta_1 = 0^\circ \quad \text{oraz} \quad \vartheta_2 = 0^\circ.$$

Odpowiada to sytuacji, kiedy oś ciała pokrywa się z osią Oz zewnętrznego układu odniesienia. Dokonując odpowiednich przekształceń prowadzących do porównania prawa Hooke'a w postaci tensorowej z prawem Hooke'a zapisanym macierzowo otrzymujemy:

$$(4.3a) \quad k_1 = s_{12},$$

$$(4.3b) \quad k_2 = s_{11} - s_{12},$$

$$(4.3c) \quad k_3 = s_{11} + s_{33} - 2s_{13} - s_{44},$$

$$(4.3d) \quad k_4 = 2(s_{13} - s_{12}),$$

$$(4.3e) \quad k_5 = 2s_{12} - 2s_{11} + s_{44}.$$

Zgodnie z założeniem, na brzeg każdego ciała zanurzonego w deformowanym ośrodku amorficznym działa jednorodne pole naprężeń $\langle \mathbf{p} \rangle$. Z równań teorii sprężystości wynika, że dla takich warunków brzegowych pole tensora naprężeń wewnątrz każdego ciała jest jednorodne i takie, jak na brzegu (rozdz. 1).

Po podstawieniu we wzorze (4.1) tensora naprężeń w postaci (2.3) i po wykonaniu prostych przekształceń gęstości energii swobodnej i entalpii ciała jednorodnego o symetrii jednoosiowej i orientacji osi ϑ_1, ϑ_2 wyrażają się następująco:

$$(4.4) \quad f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{1}{2} \text{tr}(\mathbf{e}\langle \mathbf{p} \rangle) = \frac{1}{2} \{k_1(\text{tr}\langle \mathbf{p} \rangle)^2 + k_2 \text{tr}\langle \mathbf{p} \rangle^2 + k_3[\text{tr}(\mathbf{r}\mathbf{r}^T\langle \mathbf{p} \rangle)]^2 + k_4(\text{tr}\langle \mathbf{p} \rangle)\text{tr}(\mathbf{r}\mathbf{r}^T\langle \mathbf{p} \rangle) + k_5 \text{tr}(\mathbf{r}\mathbf{r}^T\langle \mathbf{p} \rangle^2)\},$$

$$(4.5) \quad h(\vartheta_1, \vartheta_2) = Ts - \frac{1}{2} \text{tr}(\mathbf{e}\langle \mathbf{p} \rangle).$$

Wyrażenia te otrzymuje się, jeżeli zauważyć, że

$$(4.6) \quad \text{tr}(\mathbf{r}\mathbf{r}^T\langle \mathbf{p} \rangle) = \mathbf{r}^T\langle \mathbf{p} \rangle\mathbf{r}, \quad \langle \mathbf{p} \rangle^T = \langle \mathbf{p} \rangle, \\ \text{tr}(\mathbf{r}\mathbf{r}^T\langle \mathbf{p} \rangle^2) = \mathbf{r}^T\langle \mathbf{p} \rangle^2\mathbf{r} = (\langle \mathbf{p} \rangle\mathbf{r})^T\langle \mathbf{p} \rangle\mathbf{r} = \text{tr}(\langle \mathbf{p} \rangle\mathbf{r}\mathbf{r}^T\langle \mathbf{p} \rangle).$$

Średnią energię swobodną i średnią entalpię zdeformowanych ciał jednoosiowych otrzymamy przez uśrednienie wyrażeń (4.4) i (4.5) po wszystkich orientacjach. Należy wyrażenia te uśrednić po rozkładzie kątowym $\chi(\vartheta_1, \vartheta_2)$ wektorów \mathbf{r} . W stanie niezorientowanym, kiedy rozkład kątowy osi ciał jest izotropowy

$$(4.7) \quad \chi(\vartheta_1, \vartheta_2) = 1/4\pi,$$

średnia energia swobodna fazy krystalicznej polimeru w przybliżeniu ciał jednoosiowych ma postać

$$(4.8) \quad \langle f \rangle = \frac{Q_k}{2Q_a} [P_1(\text{tr}\langle \mathbf{p} \rangle)^2 + P_2 \text{tr}\langle \mathbf{p} \rangle^2],$$

a średnia entalpia

$$(4.9) \quad \langle h \rangle = Ts - \frac{\rho_k}{2\rho_a} [P_1(\text{tr}\langle \mathbf{p} \rangle)^2 + P_2 \text{tr}\langle \mathbf{p} \rangle^2],$$

gdzie ρ_a , ρ_k odpowiednio gęstość fazy amorficznej i krystalicznej;

$$(4.9a) \quad P_1 = k_1 + \frac{1}{15}k_3 + \frac{1}{5}k_4,$$

$$(4.9b) \quad P_2 = k_2 + \frac{2}{15}k_3 + \frac{1}{3}k_5.$$

Wzory te uzyskano po scałkowaniu wyrażenia (4.4) po izotropowym rozkładzie kątowym osi (4.7) oraz po wykonaniu prostych przekształceń. Wyrażenia takiej postaci otrzymuje się również dla ciał izotropowych [35]. Uśrednienie energii swobodnej i entalpii ciał po izotropowym rozkładzie kątowym osi prowadzi więc do wyrażeń otrzymanych dla ciał izotropowych. Wyrażenia (4.8) i (4.9) stanowią pierwszy krok w oszacowaniu tych funkcji termodynamicznych dla deformowanych obszarów krystalicznych polimeru.

Dla afinicznych deformacji łańcuchów fazy amorficznej, kiedy tensor naprężeń $\langle \mathbf{p} \rangle$ określony jest przez tensor deformacji molekularnej $\mathbf{\Gamma}$ za pomocą wyrażenia (1.8), zmiana energii swobodnej ciał odpowiadająca danej deformacji ma w tym przybliżeniu następującą postać:

$$(4.10) \quad \langle f \rangle = \frac{2}{3} \nu k T \frac{\rho_k}{\rho_a} \left\{ p_0(P_1 + P_2) A_1 \frac{\langle h_*^2 \rangle}{\langle h_0^2 \rangle} \left(\frac{\text{tr} \mathbf{\Gamma}}{\sqrt{\det \mathbf{\Gamma}}} - 3 \right) + \right. \\ \left. + 2A_1 \frac{\langle h_*^2 \rangle}{\langle h_0^2 \rangle} \left[P_1 \left(\frac{(\text{tr} \mathbf{\Gamma})^2}{\det \mathbf{\Gamma}} - 9 \right) + P_2 \left(\frac{\text{tr} \mathbf{\Gamma}^2}{\det \mathbf{\Gamma}} - 3 \right) \right] + \right. \\ \left. + \varepsilon_0 \frac{p_0(P_1 + P_2)}{5} A_2 \frac{\langle h_*^4 \rangle}{\langle h_0^2 \rangle^2} \left[\frac{2 \text{tr} \mathbf{\Gamma}^2 + (\text{tr} \mathbf{\Gamma})^2}{\sqrt{\det \mathbf{\Gamma}}} - 15 \right] + \dots \right\}.$$

W numerycznych obliczeniach gęstości energii swobodnej i entalpii deformowanych ciał o jednoosiowej symetrii własności sprężystych przyjęto pięć stałych materiałowych podanych w pracy [24] dla polietylenu. Obliczenia przeprowadzono na podstawie ogólnego wzoru (4.10) dla mas cząsteczkowych 10 000, 32 000 i 100 000 przy założeniu jednoosiowej i izochorycznej deformacji molekularnej, danej tensorem:

$$(4.11) \quad \mathbf{\Gamma} = \begin{bmatrix} \lambda^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 1/\lambda \end{bmatrix}, \quad (\det \mathbf{\Gamma} = 1),$$

gdzie λ jest krotnością wydłużenia ($\lambda \geq 1$). Wyniki przedstawiono na rys. 3. Zmiany energii swobodnej fazy krystalicznej, wywołane deformacją matrycy amorficznej, są dodatnie i rosną ze wzrostem deformacji molekularnej, podczas gdy entalpia deformacji jest ujemna i maleje z wydłużeniem λ . Z wykresów przedstawionych na rys. 3 widać, że

energetyczne efekty deformacji są silniejsze dla polimerów o niższej masie cząsteczkowej. W obliczeniach przyjęto różnicę energii izomerów obrotowych [17]:

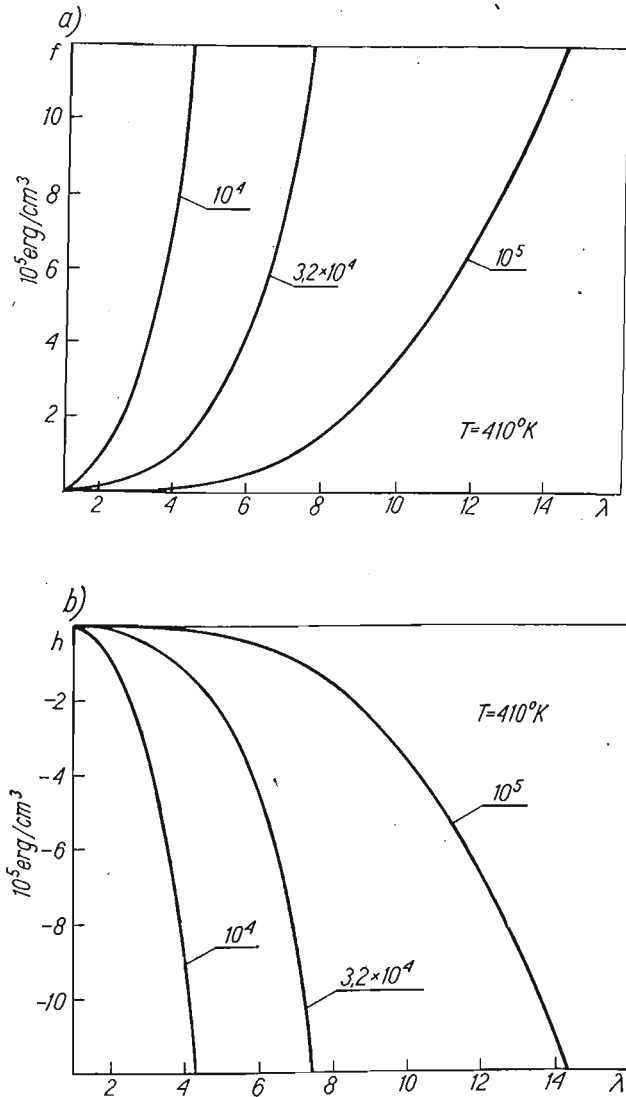
$$\Delta E = 5,1 \times 10^{-14} \text{ ergów,}$$

oraz gęstość fazy amorficznej [37]

$$\rho_a = 0,855 \text{ g/cm}^3$$

i krystalicznej [38]

$$\rho_k = 1,014 \text{ g/cm}^3.$$



Rys. 3. Zależność gęstości entalpii deformacji (b) i energii swobodnej (a) od wydłużenia (jednoosiowe rozciąganie) dla kryształów polietylenu i różnych mas cząsteczkowych

5. Podsumowanie

Oszacowane w tej pracy zmiany energii swobodnej krystalitów, wywołane naprężeniami w ośrodku amorficznym, są o dwa rzędy mniejsze od odpowiednich zmian energii swobodnej amorficznej części polimeru [18] (na jednostkę objętości faz). Podobnie niewielkie są zmiany entalpii krystalitów w porównaniu ze zmianami entalpii fazy amorficznej [18]. Należy podkreślić, że wyrażenia na funkcje termodynamiczne dla fazy krystalicznej wyprowadzono zakładając afiniczność deformacji molekularnej oraz że w obliczeniach numerycznych ograniczono się do wyrazów drugiego rzędu względem tensora deformacji molekularnej \mathbf{T} .

Założenie afiniczności wydaje się uzasadnione dla polimerów nieusieciowanych. W sieciach łańcuchy nie zawsze deformują się afinicznie. Szczególnie dla dużych deformacji sieci, efekty nieafiniczności i kooperacji łańcuchów mogą odgrywać znaczną rolę.

Podstawową trudność w wyznaczeniu średnich funkcji termodynamicznych części krystalicznej polimeru stanowi nieznajomość rozkładów orientacji krystalitów.

Literatura cytowana w tekście

1. A. ZIABICKI, *Polimery*, **18**, (1973), 615.
2. U. FLISI, V. ZAMBONI, G. NOVAJRA, G. PEVERI, *Europ. Polymer J.*, **9** (1973), 1187.
3. G. ALLEN, U. BIANCHI, C. PRICE, *Trans. Faraday Soc.*, **59** (1963), 2493.
4. M. SHEN, P. J. BLATZ, *J. Appl. Phys.*, **39** (1968), 4937.
5. M. SHEN, *Macromol.*, **2** (1969), 358.
6. R. J. ROE, W. R. KRIGBAUM, *J. Polymer Sci.*, **61** (1962), 167.
7. P. J. FLORY, C. A. HOEVE, A. CIFERRI, *J. Polymer Sci.*, **34** (1959), 337.
8. M. SHEN, M. CROUCHER, *Rev. Macromol. Chem.* (w druku).
9. H. M. JAMES, E. GUTH, *J. Chem. Phys.*, **11** (1943), 453.
10. P. J. FLORY, *J. Am. Chem. Soc.*, **78** (1956), 5222.
11. M. C. WANG, E. GUTH, *J. Chem. Phys.*, **20** (1952), 114.
12. K. J. SMITH, A. CIFERRI, J. J. HERMANS, *J. Polymer Sci.-Phys.*, **2** (1964), 1025.
13. K. J. SMITH, *J. Polymer Sci.-Phys.*, **9** (1971), 2119.
14. M. J. MOONEY, *J. Appl. Phys.*, **11** (1940), 582.
15. R. S. RIVLIN, w książce «Rheology» pod red. F. ERICHA vol. 1, Academic Press, N. Y. 1956.
16. A. ZIABICKI, *Mech. Teoret. i Stos.*, **9** (1971), 403.
17. M. B. ВОЛЬКЕНШТЕЙН, *Конфигурационная Статистика Полимерных Цепей*, Москва-Ленинград 1959, с. 411.
18. L. JARECKI, *Prace IPPT*, 29/1974 (praca doktorska).
19. L. JARECKI, *Prace IPPT*, 46/1975, s. 139 - 160.
20. Y. ABE, P. J. FLORY, *J. Chem. Phys.*, **52** (1970), 2814.
21. G. ALLEGRA, G. AVATABILE, *J. Chem. Phys.*, **56** (1972), 238.
22. G. RONCA, G. ALLEGRA, *J. Chem. Phys.*, **63** (1975) 4104.
23. J. WALASEK, *Prace IPPT* 8/1976.
24. Z. H. STACHURSKI, I. M. WARD, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B3**, **3** (1969), 427.
25. R. L. McCULLOUGH, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B9**, **1**, (1974), 97.
26. F. J. NYE, *Własności fizyczne kryształów*, PWN (1962).
27. T. ALFREY, *Mechanical Behaviour of High Polymers*, N. Y. 1948.
28. W. R. KRIGBAUM, R. J. ROE, *J. Polymer Sci.*, **A2** (1964), 4391.
29. R. KITAMARU, H. DONG, W. TSUII, *Intern. Symp. on Macromol. Chem.*, Tokyo-Kyoto 1966, Preprints, **8**, 98.

30. A. WASIAK, Prace IPPT, 38/1973.
31. A. WASIAK, Prace IPPT 39/1973.
32. A. ZIABICKI, J. Chem. Phys. (w druku).
33. B. WODNICKA, Prace IPPT, praca doktorska (w przygotowaniu).
34. J. RYCHLEWSKI, *Tensory i funkcje tensorowe*, (wyklady-1972).
35. Niepublikowane prace PFP IPPT PAN — Sprawozdanie z tematu węzłowego 03.1.2 za rok 1972.
36. G. ALLEN, G. GEE, G. J. WILSON, *Polymer*, 1 (1960), 466.
37. P. H. GEIL, *Polymer Single Crystals*, Wiley-Interscience, N. Y. 1963.
38. A. ZIABICKI, L. JARECKI, V-th Europhysics Conference on Macromolecular Physics, «Orientation Effects in Solid Polymers», Budapest 1976.

Резюме

ТЕРМОДИНАМИКА ДЕФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ПОЛИМЕРА ПОГРУЖЕННЫХ В НАПРЯЖЕННОЙ АМОРФНОЙ СРЕДЕ

Рассматривается совокупность мелких кристаллитов полимера, находящихся в напряженной аморфной среде. Аморфный материал считается сплошной средой с однородным полем напряжений, определенным по предпосылке аффинной деформации полимерных цепей.

Тензор напряжений в аморфном материале представлен в виде ряда по отношению к $(\Gamma \epsilon_0)$, где Γ — тензор молекулярной деформации, а ϵ_0 число обратное к количеству сегментов цепи.

Полагается, что кристаллические включения малы по сравнению с макроскопическими размерами системы и что их плотность в смысле объема мала. С другой стороны можно принять, что малые с макроскопической точки зрения включения больше имеют значительно размеры, чем кинетические элементы аморфной среды (статистические сегменты). Так как деформации кристаллитов значительно меньше деформаций аморфных областей (отношение модулей $1:10^{-4}$) то в исследуемом интервале напряжений можно описывать деформацию каждого включения законом Гука для анизотропных тел.

Уравнения теории упругости для включений решены при предпосылках об отсутствии массовых сил, ускорений и при однородном поле краевых напряжений, полученным из рассмотрения аморфной фазы. Рассчитаны плотности энтальпии и свободной энергии для одиночного включения в зависимости от его ориентации, после чего проведено усреднение согласно распределению ориентаций. Решен пример для полиэтилена, для которого принята осевая симметрия упругих свойств кристаллов (пять упругих постоянных).

Summary

THERMODYNAMICS OF CRYSTALLITE DEFORMATION IN A STRESSED AMORPHOUS POLYMER MATRIX

The system of small crystals embedded in the deformed amorphous matrix is considered. The amorphous part of the system is treated as a homogeneous continuum with uniform field of stress controlled by the affine deformation of polymer chains.

The stress tensor in the amorphous matrix is presented as the series expansion over $(\Gamma \epsilon_0)$, where Γ is the tensor of molecular deformation, ϵ_0 — the inverse number of statistical chain segments. This form of the stress tensor results from the deformation theory of the isolated chain macromolecule.

It has been assumed that crystalline inclusions are small as compared with the macroscopic dimensions of the considered system, and their number in a unit volume is small. On the other hand, these small inclusions are much larger than the kinetic elements of the amorphous phase (statistical chain segments).

The stress resulting from the deformation of the amorphous matrix affects the crystalline inclusions. Deformation of the inclusions is much smaller than the deformation of the amorphous part.

Free energy of deformation of crystalline inclusions subjected to the uniform stress field on its surface has been calculated as a function of the orientation of crystal axes with respect to the main axes of the stress tensor. The orientation - dependent free energy has been subsequently averaged over the orientation distribution of crystal axes.

Example calculations concerned polyethylene.

INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI PAN

Praca została złożona w Redakcji dnia 3 grudnia 1975 r.
