УДК 538.911

Двухкомпонентная модель структуры и упругая деформация полимерных волокон

Л.А. Булавин., Ю.Ф. Забашта, А.В. Каспрова, С.П. Сенчуров, О.С. Свечникова

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
64, ул. Владимирская, Киев, 01601, Украина

На основе анализа структуры предельно ориентированных полимерных волокон предложена модель для расчета акустического модуля упругости волокна. Наличие в системе иерархии структурных масштабов приводит к появлению иерархии временных масштабов. Показано, что в результате существования такой иерархии на эксперименте можно измерить модуль упругости внутрифибриллярных неупорядоченных областей.

Ключевые слова: полимерные волокна, двухкомпонентная модель структуры, неупорядоченные внутрифибриллярные области, модуль упругости.

Одной из важных характеристик полимерных волокон является модуль упругости – модуль Юнга (E). В данной статье речь идет об акустическом модуле упругости, значение которого определяют акустическими методами [1–3]. В известных работах практически незатронут вопрос о связи модуля E с параметрами структуры волокна. В данной статье предлагается один из возможных вариантов ответа на этот вопрос.

Модель структуры

Современные представления о структуре ориентированных полимерных волокон вкратце можно свести к положениям, отмеченным в [4]. Волокно представляет собой совокупность цилиндрических образований – фибрилл (рисунок). Фибриллы отделены друг от друга неупорядоченными межфибриллярными слоями. Внутри фибриллы чередуются упорядоченные и внутрифибриллярные неупорядоченные области. По порядку величины их продольный размер равен диаметру фибриллы. В упорядоченных областях полимерные цепи образуют кристаллическую решетку. В неупорядоченных межфибриллярных слоях и внутрифибриллярных областях решетка отсутствует и цепи в них разориентированы.

В этой статье рассмотрены предельно ориентированные волокна. Этот термин будем относить к волокнам, в которых оси фибрилл и полимерных цепей в кристаллитах располагаются параллельно оси волокна.

Иерархия пространственных и временных масштабов

В соответствии с данной моделью, предельно ориентированное волокно характеризуется четырьмя пространственными масштабами. Это l – диаметр фибриллы, a – толщина межфибриллярного неупорядоченного слоя, b – диаметр волокна и L – его длина.

Поскольку межфибриллярный слой представляет собой переходной слой между двумя соседними элементами структуры – фибриллами, его размер, по крайней мере, должен быть на порядок меньше диаметра фибриллы, так что справедливо неравенство:

$$a << l. \quad (1)$$

Диаметры волокна и фибриллы по порядку величины составляют соответственно 100 мкм и 10 нм, так что выполняется неравенство:

$$l << b. \quad (2)$$

Запишем также очевидное соотношение:

$$b << L. \quad (3)$$

Как видно из приведенных выше соотношений, предельно ориентированное полимерное волокно как

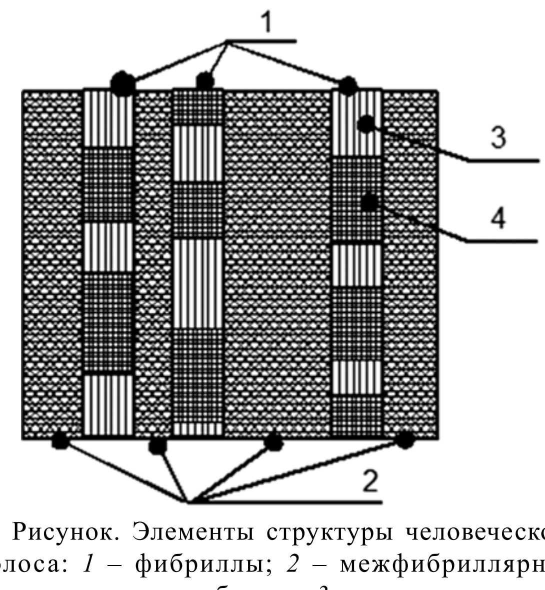

Рисунок. Элементы структуры человеческого волоса: *1* – фибриллы; *2* – межфибриллярные неупорядоченные области; *3* – кристаллит и *4* – внутрифибриллярная неупорядоченная область физическая система характеризуется тремя малыми параметрами: $\alpha_1 = a/l$; $\alpha_2 = l/b$; $\alpha_3 = b/L$.

В соответствии с общими представлениями статистической термодинамики [5], иерархия пространственных масштабов должна соответствовать иерархии временных масштабов, которая в данном случае имеет вид:

$$\tau_1 << \tau_2 << \tau_3. \quad (4)$$

Приведенные временные масштабы связывают с малыми параметрами равенства [6]:

$$\tau_1^{-1} = \tau_{01}^{-1}\ \alpha_1^2, \quad (5)$$

$$\tau_2^{-1} = \tau_{02}^{-1}\ \alpha_2^2, \quad (6)$$

$$\tau_3^{-1} = \tau_{03}^{-1}\ \alpha_3^2. \quad (7)$$

Соответственно с малыми параметрами, входящими в формулы (5–7), указанные временные масштабы по своему физическому смыслу представляют собой времена установления равновесия: τ_1– в областях размера l, τ_2 – в областях размера b, τ_3 – во всей системе (волокне). В соответствии с принятой терминологией [5, 7], равновесие, установившееся во всей системе, называют полным, а равновесие, возникшее в отдельных областях системы – подсистемах – неполным или локальным. Процессы установления равновесия являются последовательностью элементарных актов, которые характеризуются соответственно временами τ_{01}, τ_{02} и τ_{03}.

Обозначим через λ длину звуковой волны, а через τ – период звуковых колебаний. Очевидными являются соотношения:

$$a<<l<<b<<\lambda<<L, \quad (8)$$

$$\tau_1 << \tau_2 << \tau < \tau_3. \quad (9)$$

Состояния локального равновесия

В отсутствие звуковой волны волокно находится в равновесном состоянии. Назовем его исходным. Возбуждение звуковой волны в волокне выводит последнее из исходного равновесного состояния. Однако, благодаря соотношениям (8, 9), уже за время τ при распространении звука успевает установиться локальное равновесие в областях размера b, не говоря уже об областях размера l.

Условно будем называть первое локальным равновесием первого рода, а второе – локальным равновесием второго рода.

Возникновение локального равновесия в каждой из структурных областей при распространении звука в волокне играет ключевую роль при описании деформационных свойств волокна, поскольку позволяет приписать каждой из таких областей определенное значение тензоров деформаций и напряжений, представляющих собой [8] производные от указанного потенциала .

Обозначим тензоры деформаций и напряжений, которые характеризуют локальное равновесие второго рода, через ε'_{jk} и σ'_{lm}. Поскольку эти деформации и напряжения, вызваны распространением звуковой волны, то в связи с малостью амплитуды звуковых колебаний можно записать известное [8] линейное соотношение:

$$\varepsilon'_{jk} = s'_{jklm}\sigma'_{lm}. \quad (10)$$

где s'_{jklm} – тензор упругих податливостей, который является еще одной термодинамической характеристикой указанной области.

Тензоры деформаций, напряжений и упругих податливостей, характеризующие локальное равновесие первого рода, а именно: равновесие, установившееся в области размера b, будем обозначать через ε_{jk}, σ_{lm} и s_{jklm}, записывая для них равенство:

$$\varepsilon_{jk} = s_{jklm}\sigma_{lm}. \quad (11)$$

Существование малых параметров α_1 и α_2 позволяет ограничиться нулевыми приближениями по каждому из указанных малых параметров.

Рассмотрим нулевое приближение по малому параметру α_1, считая обращение в нуль этого параметра следствием предельного перехода:

$$a \to 0\ (l = const). \quad (12)$$

Согласно соотношению (12), в указанном приближении межфибриллярные слои исключаются из рассмотрения, так что исследуемая система рассматривается теперь, как множество чередующихся друг с другом областей только двух типов упорядоченных и неупорядоченных внутрифибриллярных.

Поскольку речь идет о двух типах областей, то величина s'_{jklm} может принимать два значения: s^*_{jklm} – для неупорядоченных и s^{**}_{jklm} – для упорядоченных областей.

Рассмотрим далее нулевое приближение по малому параметру α_2, считая обращение в нуль этого параметра следствием предельного перехода:

$$l \to 0\ (b = const). \quad (13)$$

Соотношение (13) означает, что размер структурной области в данном приближении представляет собой бесконечно малую величину. Обозначим $\vec{x}'$ радиус вектор центра инерции указанной области. Поскольку её размер в данном приближении является бесконечно малой величиной, такой же величиной оказывается и объем области, который мы обозначим $d\vec{x}'$. Сама же область становится бесконечно малой окрестностью точки $\vec{x}'$, так что теперь положение каждой структурной области в пространстве определяется только радиус-вектором x'.

При таком подходе тензоры деформаций, напряжений и упругих податливостей, которые характеризуют структурную область в целом, оказываются функциями вектора $\vec{x}'$, так что формула (10) принимает вид:

$$\varepsilon'_{jk}(\vec{x}') = s'_{jklm}(\vec{x}')\sigma'_{lm}(\vec{x}'). \quad (14)$$

Расположение структурных областей является случайным. Обозначим ω относительный объем, занятый неупорядоченными областями. Тогда вероятность того, что данный объем $d\vec{x}'$ является неупорядоченной областью, равна ω, а вероятность того, что он является упорядоченной областью, равна 1 - ω. Соответственно величина $s'_{jklm}(\vec{x}')$ также оказывается случайной. Она может принимать два значения: s^*_{jklm} с вероятностью ω и s^{**}_{jklm} с вероятностью 1 - ω.

С возбуждением в волокне звуковой волны появляется, как это видно из соотношения (8), ещё один малый параметр, а именно: $\alpha_4 = b/\lambda$. И снова в силу малости этого параметра мы получаем право ограничиться нулевым приближением по этому параметру. В этом приближении бесконечно малой величиной оказывается толщина волокна, соответственно бесконечно малым следует считать и объем $V \sim b_3 \sim d\vec{x}$. При этом волокно изображается одномерным однородным континуумом. Это именно та модель, которую использует теория упругости для описания деформационного поведения волокна. Указанную модель применяют [8] при описании акустического эксперимента. Следовательно, s_{jklm} – величина, определяемая экспериментально. Если направить ось $\vec{x}_3$ вдоль волокна, то модуль E определится соотношением:

$$1/E = s_{jklm}. \qquad (15)$$

Термин "структура системы" применяют в том случае, когда систему можно представить в виде совокупности отдельных частей – элементов структуры. В этом смысле однородный континуум – модель нулевого приближения по малому параметру α_4 – является бесструктурной моделью.

С этой же точки зрения модель нулевого приближения по малому параметру α_2 обладает структурой. В такой модели структурными параметрами являются величины ω, s^*_{jklm} и s^{**}_{jklm}.

Таким образом, можно говорить о двух структурных уровнях предельно ориентированного полимерного волокна: уровне, для которого элементами структуры являются звенья, и уровне, для которого элементами структуры являются области размера l. Соответственно, когда речь идет о связи модуля упругости со структурой, то эту задачу можно решить, имея в виду тот или иной уровень. Решение, соответствующее первому уровню, связано с построением микроскопической теории. Мы выбираем второй уровень, так что, если конкретизировать цель, сформулированную в начале статьи, то теперь она состоит в нахождении зависимости экспериментально определенного акустического модуля Юнга (E) от параметров ω, s^*_{jklm} и s^{**}_{jklm}.

Внутренние и внешние термодинамические параметры

Обратимся к подсистеме, представляющей собой область размера b. Состояние локального равновесия, установившегося в этой области, характеризуется двумя термодинамическими параметрами: ε_{jk} и σ_{lm}. Как известно [9], в термодинамике различают внутренние и внешние параметры. Первые характеризуют саму подсистему, а вторые описывают взаимодействие подсистемы с окружением. Внутренние параметры подвержены флуктуациям, т.е. являются случайными величинами. Когда система находится в равновесии, значения внутренних параметров равны их средним значениям. Внешние параметры, в отличие от внутренних, считаются неслучайными величинами.

Как уже упоминалось, величина $s'_{jklm}(\vec{x})$ является случайной. Из этого следует, как показывает формула (10), что случайной величиной должна быть или ε'_{jk}, или σ'_{lm}. Очевидно, что выбор будет зависеть от того, какая из этих величин будет играть роль внутреннего параметра, а какая – внешнего.

Какой параметр является внутренним, а какой внешним в нашем случае? Часть границы области объемом V, о которой идет речь, представляет поверхность волокна. Эта поверхность свободна от нагрузок, её положение не зафиксировано. Поэтому объем имеет возможность флуктуировать. Это означает, что в данном случае может флуктуировать параметр ε'_{jk}, именно этот параметр является внутренним. И следовательно, внешним является параметр σ'_{lm}.

В связи с тем, что внутренним параметром является ε'_{jk}, величина ε_{jk} есть не что иное как среднее значение этого параметра:

$$\varepsilon_{jk} = \frac{1}{V}\int_V \varepsilon'_{jk}(\vec{x})d\vec{x}\,. \qquad (16)$$

Подставляя равенство (14) в формулу (16), получаем:

$$\varepsilon_{jk} = \frac{1}{V}\int_V s'_{jklm}(\vec{x})\sigma'_{lm}(\vec{x})d\vec{x}\,. \qquad (17)$$

Поскольку параметр σ'_{lm} является внешним, его значение характеризует всю подсистему в целом, т.е. он должен оставаться постоянным для каждой точки участка пространства, занятого подсистемой, а именно:

$$\sigma'_{jk}(\vec{x}) = \sigma_{jk}. \qquad (18)$$

Модуль упругости предельно ориентированного полимерного волокна

Подставляя равенство (18) в формулу (17) и сравнивая полученное выражение с соотношением (11), записываем:

$$s_{jklm} = \frac{1}{V}\int_V s'_{jklm}(\vec{x})d\vec{x}\,. \qquad (19)$$

Заменяя среднее значение (19) по объему средним по ансамблю, получаем:

$$s'_{jklm} = s^*_{jklm}\omega + s^{**}_{jklm}(1 - \omega), \qquad (20)$$

Обозначая E^* и E^{**} модули Юнга неупорядоченных внутрифибриллярных и упорядоченных областей, а также учитывая равенство (15), переписываем соотношение (20) в виде:

$$\frac{1}{E} = \frac{\omega}{E^*} + \frac{1-\omega}{E^{**}}\,. \qquad (21)$$

Это выражение и представляет собой искомую зависимость модуля упругости ориентированного волокна от структурных параметров. Согласно формуле (21), измеряемая в эксперименте податливость $1/E$ является суммой податливостей неупорядоченных и упорядоченных областей, умноженных на соответствующие статистические веса ω и $1\text{-}\omega$. Этот простой результат может вызвать вопрос, почему складываются подобным образом податливости, а не модули упомянутых структурных областей. Ответом будет величина, которую выбираем в качестве внешнего параметра – напряжение или деформация. Граничные условия на поверхности волокна заставляют выбрать в качестве внешнего параметра напряжение. Следствием такого выбора и является формула (21).

Ориентация цепей вдоль оси волокна в упорядоченных и разориентированность цепей в неупорядоченных областях имеют своим следствием неравенство:

$$E^{*} << E^{**}, \tag{22}$$

что позволяет записать выражение (21) в виде:

$$\frac{1}{E} = \frac{\omega}{E^{**}}\,. \tag{23}$$

Как уже упоминалось, в структурной модели (рисунок) предполагается, что размеры упорядоченных и неупорядоченных внутрифибриллярных областей – величины одного порядка. Такое предположение равносильно равенству $\omega \approx 1/2$, что приводит к формуле:

$$E \approx 2E^{*}. \tag{24}$$

Таким образом, измеряемый экспериментально акустический модуль упругости приближенно равен удвоенному модулю неупорядоченных областей. Интуитивно этот результат представляется логичным: упругость предельно ориентированного волокна должна определяться слабым звеном, которым и являются неупорядоченные внутрифибриллярные области с их малым модулем упругости.

Заключение

Данная статья представляет собой попытку связать измеряемый экспериментально модуль упругости со структурой волокна, оставляя в стороне все трудности, связанные с построением строгой микроскопической теории деформирования. Такой подход возможен благодаря существованию для ориентированного волокна иерархии как пространственных, так и временных характерных масштабов. Вследствие этого возникает состояние локального равновесия, что позволяет использовать указанный подход при описании деформации волокна. Предлагаемая модель приводит к важному, по мнению авторов, практическому выводу о возможности по результатам акустического эксперимента определять модуль упругости неупорядоченных внутрифибриллярных областей.

Литература

1. *Голик Ю.С., Забашта Ю.Ф., Махровский В.Н.* // Акустич. журн. – 1992. – № 3. – С. 543-546.
2. *Feughelmann M.* Mechanical properties and structure of alpha-keratin fibres: wool, human hair and related fibres. - University of New South Wales Press, 1997. – 164 c.
3. *Беломестных В.Н.* // Журн. теорет. физики. – 2004. – **30**, № 3. – С. 14-19.
4. *Wunderlich A*. Macromolecular Physics. - New York : Academic Press, 1973. – 549 c.
5. *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. - М.: Наука, 1971. – 416 с.
6. *Куни Ф.Н.* Статистическая физика и термодинамика. - М.: Наука, 1981. – 352 с.
7. *Ландау Д.Л., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. - М.: Наука, 1976. – 584 с.
8. *Ландау Д.Л., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. - М.: Наука, 1987. – 248 с.
9. *Леонтович В.А.* Введение в термодинамику. Статистическая физика. - М.: Наука, 1983. – 416 с.

Поступила в редакцию 24 октября 2011 г.

Двухкомпонентна модель структури та пружна деформація полімерних волокон

Л.А. Булавін, Ю.Ф. Забашта, А.В. Каспрова, С.П. Сенчуров, О.С. Свечнікова

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
60, вул. Володимирськая, Київ, 01601, Україна

На основі аналізу структури гранично орієнтованих полімерних волокон запропонована модель для розрахунку акустичного модуля пружності волокна. Наявність у системі ієрархії структурних масштабів призводить до появи ієрархії часових масштабів. Показано, що в результаті існування такої ієрархії експериментально можна визначити модуль пружності внутрішньофібрилярних невпорядкованих областей.

Ключові слова: полімерні волокна, двокомпонентна модель структури, невпорядковані внутрішньофібрилярні області, модуль пружності.

The two-component model of the structure and elastic deformation of polymer fibers

L.A. Bulavin, Yu.F. Zabashta, A.V. Kasprova, S.P. Senchurov, O.S. Svechnikova

National Taras Shevchenko University of Kyiv
60, Volodymyrska str., Kyiv, 01601, Ukraine

The model for evaluating the acoustical modulus of the fibers is suggested on the basis of the polymer extremely oriented fibers structure analysis. The structural hierarchy of the system leads to the hierarchy of the temporal scales. It is shown that the existence of such a hierarchy in the system allows to measure the elastic modulus of intrafibrillar unordered areas experimentally.

Key words: elastic modulus, polymer fibers, two-component model of structure, intrafibrillar unordered area.