

ИСКЛЮЧЕННЫЙ ОБЪЕМ В ТЕОРИИ ДЕФОРМАЦИИ  
НАБУХШИХ СЕТОЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Т. Н. Хазанович

Введение

Существующая статистическая теория деформаций сеточных полимеров(резин) [1,2] не учитывает межмолекулярные взаимодействия и согла-суется с экспериментом только грубо качественно. Учет межмолекулярного взаимодействия — очень сложная задача: не ясно даже, каков ха-рактер тех сил взаимодействия, которые ответственны за расхождения ме-жду теорией и опытом.

Мы рассмотрим простейшее взаимодействие, связанное с тем, что объем, занятый какой-либо молекулой, недоступен для других. Эффект исключенного объема рассматривается во многих работах по теории поли-мерных растворов [2], где принимается так называемая модель «жемчуж-ного ожерелья» и предполагается, что молекула полимера состоит из сво-бодно-сочлененных сегментов, которые взаимодействуют между собой цен-тральными силами. При учете объемных эффектов в теории высокоэластич-ности естественно взять в качестве модели сетку «жемчужных ожерелий».

Если рассматривать сильно набухший полимер, в котором исключен-ный объем много меньше полного объема образца, то можно воспользоваться разложением по малому параметру.

В статье [3] на основании модели «жемчужного ожерелья» приведены аргументы, показывающие, что объемные эффекты играют существенную роль в теории деформаций сеточных полимеров. В настоящей статье из-ложенено дальнейшее развитие приложения модели «жемчужного ожерелья» к сетке набухшего полимера.

**Свободная энергия сетки с малыми центральными силами взаимодействия**

Во многих работах по теории полимерных растворов, основанных на модели ожерелья, применяется разложение по малому параметру, заим-ствованное из теории реального газа. В работе [3] этим методом получено выражение для свободной энергии сетки в линейном приближении. С точ-ностью до квадратичных членов это выражение выглядит так:

$$\Psi = \Psi_0 - kT [\beta Q_2 + \beta^2 (Q_{22} - Q_2^2)/2]. \quad (1)$$

Здесь первый неприводимый интеграл  $\beta = \int_{-\infty}^{\infty} [\exp(-u/kT) - 1] \vec{dr}$ , где  $u$  — энергия попарного взаимодействия сегментов и  $r$  — вектор, соеди-няющий их;

$$Q_2 = \frac{1}{2} \sum_{i+k} P(i; k), \quad Q_{22} = \frac{1}{4} \sum_{i+k+m+n} P[(i, k)(m, n)]$$

где  $P(i, k)$  — плотность вероятности «столкновения» сегментов  $i$  и  $k$ , т. е. такой флуктуации, в результате которой расстояние между сегментами  $i$  и  $k$  станет равным нулю, а  $P[(i, k)(m, n)]$  — плотность вероятности «столкновения»  $i$ -го сегмента с  $k$ -м и  $m$ -го с  $n$ -ым одновременно, причем эти вероятности вычисляются в сетке без взаимодействия (при  $\delta = 0$ );  $\Psi_0$  — свободная энергия такой сетки,  $kT$  — статистическая температура.

Разложение (1) получено формальным применением методов теории реального газа. Чтобы как-то обосновать его, нужно оценить величину безразмерного параметра разложения (1).

В предположении, что сетка без взаимодействия — гауссова, в работе [3] была произведена оценка  $Q_2$ . Здесь мы сделаем аналогичную оценку следующего члена.

Введем обозначения:  $\vec{r}_i$  — радиус-вектор  $i$ -го сегмента:  $\vec{r}_{ik} = \vec{r}_i - \vec{r}_k$  — вектор, соединяющий сегменты  $i$  и  $k$ ;  $\vec{r}_{0,ik}$  — среднее значение  $\vec{r}_{ik}$ ;  $\vec{R}_{ik} = \vec{r}_{ik} - \vec{r}_{0,ik}$  — отклонение от среднего значения.

Джемс [4] разработал теорию флуктуаций в гауссовой сетке невзаимодействующих цепей, согласно которой распределение для векторов  $\vec{R}_{ik}$  и  $\vec{R}_{mn}$  имеет вид:

$$\rho(\vec{R}_{ik}, \vec{R}_{mn}) = \rho(\vec{R}_{ik}) \rho(\vec{R}_{mn}) (1 - \delta_{ikmn}^2)^{-1/2} \times \times \exp \left[ -\frac{3}{2a^2(1-\delta^2)} \left( \frac{\delta^2 R_{ik}^2}{Z_{ik}} + \frac{\delta^2 R_{mn}^2}{Z_{mn}} - \frac{2\delta \vec{R}_{ik} \cdot \vec{R}_{mn}}{\sqrt{Z_{ik} Z_{mn}}} \right) \right]. \quad (2)$$

Здесь распределение для вектора  $\vec{R}_{ik}$  имеет вид:

$$\rho(\vec{R}_{ik}) = \left( \frac{3}{2\pi Z_{ik} a^2} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{3R_{ik}^2}{2Z_{ik} a^2} \right) \quad (3)$$

и  $\rho(\vec{R}_{mn})$  записывается аналогично;  $a$  — длина сегмента;  $Z_{ik}$  — параметр распределения, имеющий смысл эффективного числа сегментов,  $\delta_{ikmn}$  — коэффициент корреляции.  $Z_{ik}$  и  $\delta_{ikmn}$  определяются структурой сетки. Величины  $P(i, k)$  и  $P[(i, k)(m, n)]$  получим, положив в (2) и (3)  $\vec{R}_{ik} = -\vec{r}_{0,ik}$ ,  $\vec{R}_{mn} = -\vec{r}_{0,mn}$ .

С помощью должным образом определенных функций распределения  $Q_{22} = Q_2^2$  можно записать в виде интеграла

$$Q_{22} - Q_2^2 = N \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 \int_V d\vec{\rho} \int dZ_1 \int dZ_2 \int d\delta N(\rho) \times \times W_4(\delta; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{\rho}) K(\vec{r}_1^*, \vec{r}_2^*, Z_1, Z_2, \delta) \times \times \prod_{s=1}^2 N(r_s) W_2(Z_s, \vec{r}_s) P(\vec{r}_s^*, Z_s). \quad (4)$$

Здесь  $N$  — полное число сегментов в сетке;  $V$  — объем образца;  $N(r) dr$  — деленное на  $N$  число пар сегментов, расстояние между которыми лежит в окрестности  $dr$  около значения  $r$ ;  $W_2(Z, r) dZ$  — вероятность встретить пару сегментов, разделенных расстоянием  $r$ , у которых параметр распределения (3) лежит в окрестности  $dZ$  около значения  $Z$ ;  $W_4(\delta; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{\rho})$  —

<sup>1</sup> Для краткости здесь и ниже, говоря о положениях сегментов, будем подразумевать средние положения в недеформированном состоянии.

вероятность встретить четверку сегментов, у которых 1-й и 2-й соединены вектором  $\vec{r}_1$ , 3-й и 4-й — вектором  $\vec{r}_2$ , 1-й и 3-й — вектором  $\vec{\rho}$ , и коэффициент корреляции лежит в окрестности  $d\delta$  около значения  $\delta$ ; на основании свойств гауссовой сетки [4]  $\vec{r}_s^*$  — вектор с компонентами  $\lambda_1 x_s$ ,  $\lambda_2 y_s$ ,  $\lambda_3 z_s$ , где  $x_s$ ,  $y_s$ ,  $z_s$  — компоненты вектора  $\vec{r}_s$  и  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  — главные кратности растяжения; вид функций  $P(\vec{r}_s^*, Z_s)$  и  $K(\vec{r}_1^*, \vec{r}_2^*, Z_1, Z_2, \delta)$  ясен из (2) и (3). Совершим в (4) переход к безразмерным переменным:  $\sqrt{3/2na^2} \vec{r}_s = \vec{u}_s$ , где  $n$  — среднее число сегментов в цепи (цепью называется отрезок полимерной молекулы между двумя соседними узлами сетки);  $\chi = \rho/h$ , где  $h$  — усредненное по флуктуациям и по сетке расстояние между концами цепи;  $v_s = Z_s/n$ . Введем еще безразмерную функцию  $f(u) = N(u)v^{-1}$ , где  $v$  — объем, приходящийся на один сегмент. При равномерном распределении сегментов в пространстве  $f(u) = 1$ , следовательно, в реальной сетке  $f(u)$  близка к единице всюду, за исключением, быть может, малых областей. Итак, интеграл (4) принимает вид:

$$Q_{22} - Q_2^2 = \frac{Nh^3}{4\pi^3 v^3} I. \quad (5)$$

Здесь

$$\begin{aligned} I_2 = & \int du_1 \int du_2 \int dv_1 \int dv_2 \int d\chi \int d\omega_\chi \int d\delta f(\chi) W_4(\delta; \vec{u}_1, \vec{u}_2, \chi) \times \\ & \times K(\vec{u}_1^*, \vec{u}_2^*, v_1, v_2, \delta) \prod_{s=1}^2 W_2(v_s, u_s) \exp(-u_s^{*2}/v_s), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $d\omega_\chi$  — угловая часть элемента  $d\chi$ ,  $\vec{u}_s^*$  получено из  $\vec{u}_s$  так же, как  $\vec{r}_s^*$  из  $\vec{r}_s$ .

Возникает существенный вопрос: сходится ли интеграл по  $\chi$  при  $V \rightarrow \infty$ . Если этот интеграл расходится, это значит, что методы теории реального газа вообще неприменимы к сетке.

Можно привести достаточно веские аргументы в пользу сходимости интеграла (6) по  $\chi$ .

Используя метод Джемса [4] рассмотрения правильной кубической шестифункциональной сетки, т. е. сетки, все цепи которой состоят из одинакового числа сегментов  $n$  и узлы образуют кубическую решетку, причем из каждого узла исходят шесть цепей, можно найти коэффициент корреляции для узлов такой сетки. Узлы определяются тремя числами:  $r$ ,  $s$ ,  $t$ , таких, что  $rh$ ,  $sh$ ,  $th$  являются координатами данного узла (среднего положения в недеформированном состоянии). Идея метода Джемса состоит во введении нормальных координат:

$$\vec{R}_{r, s, t} = \sum_{a, b, c} \vec{q}_{a, b, c} \Phi(a, b, c; r, s, t), \quad (7)$$

где  $\Phi(a, b, c; r, s, t)$  — функция, определенная Джемсом, и область изменения величин  $a, b, c$  — такая же, как у  $r, s, t$ . Нас интересует коэффициент корреляции между вектором

$$\vec{R}_{r, s, t; u, v, w} = \sum_{a, b, c} \vec{q}_{a, b, c} [\Phi(a, b, c; r, s, t) - \Phi(a, b, c; u, v, w)]$$

и вектором  $\vec{R}_{r', s', t'; u', v', w'}$ , который определяется аналогично. На основании теоремы Ван Мин-чена и Уленбека [5] о многомерной гауссовой

функции находим, что искомый коэффициент корреляции определяется формулой:

$$\delta_{1,2} = \frac{1}{V Z_1 Z_2} \sum_{a, b, c} [\Phi(a, b, c; r, s, t) - \Phi(a, b, c; u, v, w)] \times \\ \times [\Phi(a, b, c; r', s', t') - \Phi(a, b, c; u', v', w')], \quad (8)$$

где 1 обозначает совокупность индексов  $r, s, t; u, v, w$  и 2 — совокупность индексов  $r', s', t'; u', v', w'$ . Введем векторы:  $\vec{\chi}$  с компонентами:  $\vec{r} - \vec{r}'; \vec{s} - \vec{s}'; \vec{t} - \vec{t}'; \vec{u}_1$  с компонентами:  $(r - u)/p; (s - v)/p; (t - w)/p;$   $\vec{u}_2$  с компонентами  $(r' - u')/p; (s' - v')/p; (t' - w')/p$ , где

$$p = (3/2na^2)^{1/2}(h/a). \quad (9)$$

Воспользовавшись вычислениями Джемса [4] выражений типа (8), получим

$$\delta_{1,2} = \frac{1}{4\pi V v_1 v_2} \left( \frac{1}{\vec{\chi}} - \frac{p}{|\vec{p}\vec{\chi} + \vec{u}_1|} - \frac{p}{|\vec{p}\vec{\chi} - \vec{u}_2|} + \frac{p}{|\vec{p}\vec{\chi} + \vec{u}_1 - \vec{u}_2|} \right), \quad (10)$$

где  $v_1, v_2$  введены ранее (6). Из (10) следует, что при  $\vec{\chi} \rightarrow \infty \delta = 0(\chi^{-3})$ . При больших  $\chi$  коэффициент корреляции можно считать функцией от  $\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{\chi}$ . И так как  $W_4(\delta; \vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{\chi})$  — усредненное по сетке распределение, то можно надеяться, что (10) справедливо для всех сегментов сетки, а не только узлов.

Если разложить  $K(\vec{u}_1^*, \vec{u}_2^*, v_1, v_2, \delta)$  в ряд по  $\delta$ , то нулевой член обратится в нуль. При интегрировании  $\delta$ , определенного формулой (10), по угловым переменным  $d\omega_\chi$  интеграл будет равен нулю. Следовательно, поведение  $K$  при  $\chi \rightarrow \infty$  будет определяться членом с  $\delta^2$ , т. е. интеграл по  $\vec{\chi}$  сходится и при этом достаточно быстро. Нет оснований думать, что полученный вывод не будет верен и для любой другой трехмерной сетки, в частности четырехфункциональной.

Но так как приведенные рассуждения ни в коей мере не являются доказательством, то в дальнейшем принимаем достаточную быстроту сходимости интеграла (6) по  $\vec{\chi}$  как предположение.

Подынтегральное выражение в (6) не содержит никаких больших или малых параметров. В этом смысле мы будем говорить, что  $I_2$  имеет «порядок единицы». Кубо [7] получил соотношение:

$$h^3 = \tau nv, \quad (11)$$

где  $\tau$  — численная постоянная, зависящая от строения сетки. (Можно показать, что для изотропной в недеформированном состоянии, беспорядочной сетки  $\tau = 8$ .) Используя (11), перепишем (5) в виде:

$$Q_{22} - Q_2^2 = Nv^{-2}\tau^3 n I_2. \quad (12)$$

Такая же оценка  $Q_3$  (ср. [4]) дает

$$Q_2 = Nv^{-1}I_1, \quad (13)$$

где  $I_1$  имеет «порядок единицы» в таком же смысле, как и  $I_2$ .  $\Psi_0$ , согласно Джемсу [5], можно записать в виде:

$$\Psi_0 = kTGI_0, \quad (14)$$

где  $G$  — число цепей в сетке ( $nG = N$ ) и  $I_0$ , аналогично  $I_1$  и  $I_2$ , — безразмерная функция переменных деформации «порядка единицы».

Сравнивая (12), (13) и (14), видим, что параметр разложения в (1) есть

$$x = n\beta v^{-1}. \quad (15)$$

Обозначим через  $v_0$  объем, приходящийся на один сегмент в ненабухшем состоянии; тогда  $v_0/v = v_r$  — степень набухания, и параметр разложения можно записать в виде:

$$x = n\beta v_r v_0^{-1}. \quad (16)$$

В теории объемных эффектов в полимерных растворах часто вводится безразмерный параметр  $\zeta = n^{1/3} \beta a^{-3}$ . При помощи (11)  $x$  может быть выражено в виде:  $x = \tau (3/2)^{1/3} \zeta p^{-3}$ , где  $p$  введено раньше (9).

Важно выяснить, можно ли достичь таких степеней набухания, при которых  $x$  будет мало, а гауссово приближение для сетки без взаимодействия останется законным. Трелоар [1] показал, что гауссово приближение законно до тех пор, пока относительное растяжение цепей не будет превышать  $1/3$  или даже  $1/2$ . Используя (11), запишем

$$v_r = \tau v_0 / n^2 a^3 t^3.$$

Отсюда следует, что при достаточно больших  $n$ , т. е. в слабо вулканизованных резинах,  $x$  может быть сделано малым, а гауссово приближение еще будет законно.

Но такие высокие степени набухания на порядок превосходят то, что было до сих пор достигнуто в эксперименте. Однако разложение (1) может оказаться пригодным не только при малых значениях параметра  $x$ . Ведь понятие «порядка единицы» в этом разделе не имеет обычного смысла. Может оказаться, что коэффициенты  $I_1, I_2$  или их производные по переменным деформации будут настолько малы, что (1) будет пригодно и при значениях  $x$ , встречающихся в эксперименте. Этот вопрос может решить только конкретный расчет и сравнение с экспериментом.

Для того чтобы перейти к конкретным вычислениям, нужно найти распределение относительных флуктуаций.

#### Определение параметра относительных флуктуаций в гауссовой сетке цепей с одинаковым числом сегментов $q$

В работе [7] был предложен приближенный метод оценки параметров распределения флуктуаций в гауссовой сетке, в котором вместо всей сетки рассматривается такая малая ее часть (ячейка), к которой без труда могут быть применены соотношения общей теории Джемса [5]. При этом предполагается, что все цепи состоят из одинакового числа сегментов  $n$  и все узлы совершенно тождественны. Функциональность сетки  $q$ , т. е. число цепей, исходящих из одного узла, может быть любой.

В первом приближении в качестве ячейки возьмем цепи, исходящие из одного узла, и предположим, что флуктуации концов этих цепей независимы. В этом приближении в [7] найдено распределение флуктуаций конца цепи относительно начала. Аналогичным образом можно найти, что параметр  $Z_{ik}$ , где  $i$  и  $k$  — номера сегментов одной цепи, отсчитываемые от ее начала, определяется соотношением:

$$Z_{ik} = |k - i| [1 - |k - i|(q - 2)/qn]. \quad (17)$$

Если же сегменты  $i$  и  $k$  принадлежат соседним (исходящим из одного узла) цепям и  $i$  и  $k$  — номера сегментов, отсчитываемые от общего узла, то параметр  $Z_{ik}$  имеет вид:

$$Z_{ik} = i + k - \frac{q-2}{q(q-1)n} [(q-1)(i^2 + k^2) + 2ik]. \quad (18)$$

Интересно сравнить (18) с формулами Джемса [4] для правильной кубической шестифункциональной сетки. При  $q = 6$ ,  $i = n$ ,  $k = n$  (18) дает  $Z_{nn} = 0,4n$ , а по формуле Джемса  $0,42n$  или  $0,39n$  в зависимости от угла между цепями. Согласие в пределах точности формулы Джемса.

Чтобы построить ячейку второго приближения, присоединим к концам

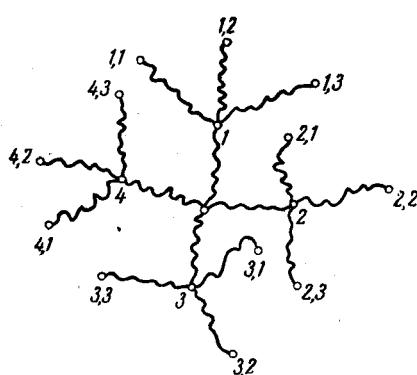


Рис. 1. Схема ячейки второго приближения для четырехфункциональной сетки

цепей ячейки первого приближения, которые мы в дальнейшем будем называть первыми узлами, все остальные цепи, исходящие из этих узлов. Схема ячейки второго приближения изображена на рис. 1. Первые узлы будем обозначать индексами от 1 до  $q$ . Вторые узлы, т. е. концы цепей, исходящих из первых узлов, будем обозначать двумя индексами: первый индекс указывает на первый узел, к которому принадлежит данный второй, второй индекс, после запятой, — это номер данного узла в той группе вторых узлов, к которой он принадлежит. Вторые индексы меняются от

$1$  до  $q - 1$ . Так  $\vec{r}_{i,k}$  обозначает радиус-вектор второго узла с индексами

$i$  и  $k$ . Второе приближение заключается в предположении, что флуктуации вторых узлов, принадлежащих различным первым, независимы, т. е. распределение флуктуаций вторых узлов имеет вид:

$$\rho(\vec{R}_{1,1} \dots \vec{R}_{q,q-1}) \sim \prod_{i=1}^q \exp \left[ -\frac{3}{2na^2} \left( \mu \sum_{k=1}^q R_{i,k}^2 - \nu \sum_{k \neq l} \vec{R}_{i,k} \cdot \vec{R}_{i,l} \right) \right], \quad (19)$$

где, как и раньше  $\vec{R}_{i,k} = \vec{r}_{i,k} - \vec{r}_{0,i,k}$ . То, что коэффициенты, стоящие перед квадратами векторов смещения, все равны  $\mu$ , а стоящие перед их попарными произведениями все равны  $\nu$ , есть следствие предположения о равноправности всех узлов. Распределение флуктуаций для центрального узла можно записать в виде:

$$\rho(\vec{R}) = \int \rho(\vec{R}/\vec{R}_{1,1} \dots \vec{R}_{q,q-1}) \rho(\vec{R}_{1,1} \dots \vec{R}_{q,q-1}) dR_{1,1} \dots dR_{q,q-1}, \quad (20)$$

где условное распределение для центрального узла при данных положениях вторых узлов  $\rho(\vec{R}/\vec{R}_{1,1} \dots \vec{R}_{q,q-1})$  находится на основании общей теории Джемса. С другой стороны, интегрируя (19) по всем  $\vec{R}_{i,k}$  кроме одного, получим распределение для второго узла. Равенство распределений для центрального узла и для второго дает первое уравнение для определения  $\mu$  и  $\nu$ . Из (19) можно также найти распределение относительных флуктуаций пары вторых узлов, принадлежащих одному первому. А для распределения относительных флуктуаций пары первых узлов имеем

$$\rho(\vec{R}_{ik}) = \int \rho(\vec{R}_{ik}/\vec{R}_{1,1} \dots \vec{R}_{q,q-1}) \rho(\vec{R}_{1,1} \dots \vec{R}_{q,q-1}) d\vec{R}_{1,1} \dots d\vec{R}_{q,q-1}, \quad (21)$$

где условное распределение при данных положениях вторых узлов опять определяется на основании общей теории Джемса. Совпадение распределений относительных флуктуаций пары первых узлов и пары вторых дает второе уравнение для определения  $\mu$  и  $\nu$ . В результате находим

$$\mu = q - 1 - 1/q, \quad \nu = 1/q \quad (22)$$

Подставляя (22) в (20) и интегрируя, находим значение параметра распределения флуктуаций узла сетки во втором приближении:

$$Z = n(q-1)^{-3} [(q-1)^2 + 1]. \quad (23)$$

Сравнивать (23) с формулой, выведенной Джемсом [4] для шестифункциональной сетки, нельзя, так как (23) выведена в предположении, что все вторые узлы различны, а в сетке, рассмотренной Джемсом, некоторые вторые узлы совпадают. Сравнивая (23) с  $Z = n(q-1)^{-1}$ , полученным в [7], мы видим, что сходимость нашего метода приближений становится более быстрой при увеличении  $q$ . Значение параметра распределения относительных флуктуаций первых узлов совпадает с тем, что дает формула (18) при  $i = n; k = n$ . Отсюда можно заключить, что формулы (17) и (18), выведенные в первом приближении, верны и во втором.

Чтобы найти параметр  $Z_i$  для произвольного сегмента сетки ( $i$ —номер, отсчитываемый от ближайшего узла), воспользуемся формулой, выведенной Джемсом и Гутом [8], которая для рассматриваемого случая принимает вид:

$$Z_i = Z + \frac{i(n-i)}{n} \left( 1 - \frac{Z_{0n}}{n} \right), \quad (24)$$

где  $Z_{0n}$  — параметр флуктуаций конца цепи относительно начала, который, согласно (17), равен  $2n/q$ .

Чтобы облегчить вычисление  $Q_2$ , введем однопараметрическую интерполяционную формулу, которая для пары сегментов, принадлежащих одной или соседним цепям, будет аппроксимировать формулы (17) и (18), а при увеличении расстояния между сегментами стремится к пределу, равному  $2\bar{Z}$ , где

$$\bar{Z} = \frac{1}{n} \int_0^n Z_i di = Z + \frac{n}{6} \left( 1 - \frac{2}{q} \right) - \quad (25)$$

среднее значение параметра флуктуаций сегмента сетки. В качестве такой формулы мы предлагаем

$$Z_{ik} = 2\bar{Z} [1 - \exp(-\gamma\xi_{ik})], \quad (26)$$

где  $\xi_{ik}$  — деленное на  $n$  число сегментов, которое нужно пройти, если двигаться по сетке по кратчайшему пути от сегмента  $i$  до  $k$ ,  $\gamma$  — параметр, определяемый из условия наилучшего приближения (26) к (17) и (18) в области изменения последних. Из рис. 2 видно, что для случая четырехфункциональной сетки формула

$$Z_{ik} = 0,9n [1 - \exp(-1,1\xi_{ik})] \quad (27)$$

удовлетворительно аппроксимирует (17) и (18).

Джемс [4] предложил для кубической сетки интерполяционную формулу вида

$$Z_{ik} = \bar{Z}\xi_{ik}/(\gamma + \xi_{ik}). \quad (28)$$

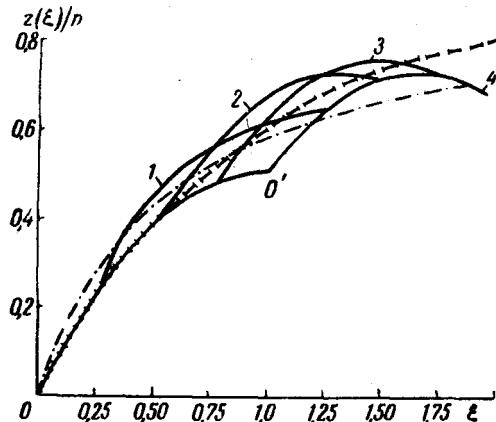


Рис. 2. Графики  $Z(\xi)/n$  по формулам: (17), (18), (27) и (29). Сплошные линии: 0' — по формуле (17); 1, 2, 3, 4 — по формуле (18) при  $k/n = 0,25, 0,5, 0,75, 1$ ; штриховая линия — по формуле (27); штрих-пунктирная линия — по формуле (29)

Но, как видно из рис. 2,

$$Z_{ik} = 0,9n\xi_{ik}/(0,55 + \xi_{ik}) \quad (29)$$

аппроксимирует (17) и (18) хуже, чем (27). Средняя квадратичная ошибка формулы (29) на 20% превышает ошибку, даваемую формулой (27). И так как при больших  $\xi_{ik}$  разница между (26) и (28) меньше, чем неточность интерполяции, то формула (28) не имеет никаких преимуществ по сравнению с (26).

### Кубическая четырехфункциональная сетка в линейном приближении

Вычисление  $Q_2$  для реальной беспорядочной сетки представляет собой весьма сложную задачу, так как требует знания функций распределения  $N(r)$  и  $W_2(r, Z)$ , а теория сетки в современном состоянии не дает методов для нахождения этих функций. Поэтому мы будем вычислять  $Q_2$

для правильной кубической сетки, которая часто используется в работах по теории высокотемпературной деформации и, как показали Джемс и Гут [4, 8], в случае невзаимодействующих цепей в гауссовом приближении дает такой же закон деформации, как и реальная сетка. Под кубической четырехфункциональной сеткой будем понимать ту, у которой из каждого узла исходят 4 цепи, состоящие из  $n$  сегментов, и треть всех цепей направлена по оси  $x$ , третья — по оси  $y$  и третья — по оси  $z$ . Направлением цепи назовем среднее направление вектора, соединяющего концы цепи. Элементарная ячейка такой сетки показана на рис. 3.

Четырехфункциональная сетка представляет собой некоторое усреднение реальной сетки, и поэтому следует ожидать, что расчет кубической сетки даст результат, качественно и по порядку величины согласующийся с результатом расчета реальной сетки.

Количественного согласия, конечно, ждать не приходится, так как  $Q_2$  сильно зависит от вида функций распределения. Так, например, в [3] отмечается, что если  $N(r) = v^{-1}$  и  $W_2(r, Z) = \delta(Z - 2\bar{Z})$ , то  $Q_2$  вовсе не будет зависеть от переменных деформаций.

Далее предположим, что сетка без взаимодействия — гауссова, т. е. примем для  $P(i, k)$  выражение (3), которое перепишем в виде:

$$P(i, k) = \left( \frac{3}{2\pi Z_{ik}^2} \right)^{1/2} \exp \left[ - \frac{3(\lambda_1^2 x_{ik} + \lambda_2^2 y_{ik}^2 + \lambda^2 z_{ik}^2)}{2Z_{ik}^2} \right], \quad (30)$$

где  $x_{ik}, y_{ik}, z_{ik}$  — компоненты вектора, соединяющего средние положения  $i$ -го и  $k$ -го сегментов в недеформированном состоянии. Для  $Z_{ik}$  воспользуемся формулой (27).

Гауссово приближение неприменимо к очень близким сегментам, т. е. сегментам, для которых  $\xi_{ik} \ll 1$ . Но ниже будет показано, что эта область несущественна при вычислении  $Q_2$ .

Кубическая сетка состоит из линейных сеток, проходящих через весь образец. Эти сетки мы будем называть  $x_i$ -линейными ( $x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z$ ) в зависимости от того, какой из координатных осей параллельны направления цепей этой сетки.

Запишем

$$Q_2 = Q_2^{(1,1)} + Q_2^{(2,2)} + Q_2^{(3,3)} + Q_2^{(1,2)} + Q_2^{(1,3)} + Q_2^{(2,3)}, \quad (31)$$

где  $Q_2^{(p,s)}$  означает ту часть суммы по парам сегментов, в которой  $i$ -й сегмент принадлежит  $x_p$ -линейной сетке и  $k$ -й —  $x_s$ -линейной сетке.

$Q_2^{(1,2)}$  будет иметь вид:

$$Q_2^{(1,2)} = \frac{2G}{3} \sum_{i=\varepsilon}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} P(i, k, \mu). \quad (32)$$

Здесь  $G$  — число цепей в сетке;  $P(i, k, \mu)$ , согласно (30), имеет вид:

$$P(i, k, \mu) = (0,6\pi n a^2)^{-3/2} [1 - \alpha(i, k, \mu)]^{-3/2} \exp \left\{ -\frac{g(\lambda_1^2 i^2 + \lambda_2^2 k^2 + \lambda_3^2 n^2 \mu^2)}{n^2 [1 - \alpha(i, k, \mu)]} \right\}, \quad (33)$$

где, согласно (27),  $\alpha(i, k, \mu) = \exp[-1,1(|i| + |k| + |\mu|)/n]$  и  $g = h^2/0,6na^2$ ,  $i$  — номер сегмента в  $x$ -линейной сетке,  $k$  — в  $y$ -линейной и  $\mu$  — номер плоскости, в которой лежит  $z$ -линейная сетка. Для того чтобы удовлетворить условию  $i \neq k$  в определении  $Q_2$ , суммирование по  $i$  ведется от некоторого  $\varepsilon \sim 1$ . Для  $Q_2^{(1,1)}$  имеем

$$Q_2^{(1,1)} = \frac{Gn}{3} \sum_{k=\varepsilon}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{|\mu_1|+|\mu_2|=2s} P(k, \mu_1, \mu_2). \quad (34)$$

Здесь  $P(k, \mu_1, \mu_2)$  имеет вид, аналогичный (33),  $k$  — номер сегмента в  $x$ -линейной сетке и пара целых чисел  $\mu_1$  и  $\mu_2$  определяет  $x$ -линейную сетку.

Остальные члены в (31) получаются из (32) и (34) циклическими перестановками.

Так как  $1/n \ll 1$ , то в (32) и (34) суммирование по  $i$  и  $k$  можно заменить интегрированием. Функция  $P$  при всех трех аргументах, равных нулю, имеет полюс порядка  $3/2$ . Интеграл (32) является непрерывной функцией  $\varepsilon$  в окрестности  $\varepsilon \geq 0$ . И так как  $\varepsilon \ll n$ , то (32) мало изменится, если положить  $\varepsilon = 0$ . Интеграл (34) при  $\varepsilon = \mu_1 = \mu_2 = 0$  расходится. В окончательное выражение для напряжений будут входить только производные  $\partial Q_2/\partial \lambda_i$ . При  $\mu_1 = \mu_2 = 0$   $Q_2^{(1,1)}$  зависит только от  $\lambda_1$ . Производная  $\partial P(k, \mu_1, \mu_2)/\partial \lambda_1$  имеет при  $k = \mu_1 = \mu_2 = 0$  полюс порядка  $1/2$ , т. е. при вычислении  $\partial Q_2/\partial \lambda_i$  мы можем положить  $\varepsilon = 0$ . Отсюда и следует, что область малых расстояний между сегментами несущественна при вычислении  $Q_2$ .

Интегралы в (31) могут быть найдены методами численного интегрирования. Но при не очень больших  $g$  они могут быть выражены в форме довольно быстро сходящихся рядов. Для этого нужно подставить в (31) ряд:

$$P(i, k, \mu) = (0,6\pi n a^2)^{-3/2} e^{-d} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{s=0}^l C_{ls} (-d)^s b^l,$$

где

$$C_{ls} = \frac{(2l+1)!}{4^{l-p} (2p+1)! (l-p)!}; \quad b = (|i| + |k| + |\mu|)/n; \quad (35)$$

$$d = (\lambda_1^2 i^2 + \lambda_2^2 k^2 + \lambda_3^2 n^2 \mu^2)/n^2;$$

после чего интегрирование выполняется элементарно.

Условное напряжение  $f$  (отнесенное к единице поперечного сечения недеформированного образца) при одномерном растяжении запишем в виде:

$$f = f_0 (1 - \zeta J), \quad (36)$$

где  $f_0$  — напряжение, вычисляемое по формуле теории невзаимодействующих цепей, параметр  $\zeta$  определен во втором разделе,  $J_0$  — функция от кратности растяжения и параметра  $g$ , которая получается после подстановки (31) в (1) и вычисления напряжения.

На рис. 4 показаны результаты вычислений функции  $J$  в зависимости от  $\lambda^{-1}$  при четырех значениях параметра  $g$ . Выбранные значения  $g$  соответствуют отношению степеней набухания как  $1 : 0,42 : 0,22 : 0,125$ . Мы видим, что  $J$  убывает как при набухании, так и при возрастании  $\lambda$ ,

в качественном согласии с экспериментом. Следует отметить, что при меньших значениях  $g$  качественного согласия уже не получается. Как показано в [3], величина  $\zeta$  равна нескольким единицам, следовательно, удовлетворяется условие малости поправки первого приближения по сравнению с нулевым членом.

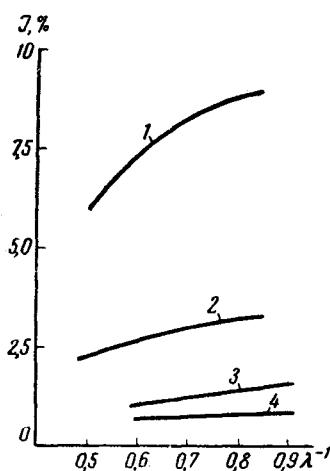


Рис. 4. Зависимость  $J$  от  $\lambda^{-1}$ .  $J$  выражено в процентах.

Значения  $\sqrt{g}$  у кривых  
1 — 1,5; 2 — 2,0; 3 — 2,5; 4 — 3,0

3. Расчет кубической четырехфункциональной сетки в линейном приближении показывает, что даже при высоких степенях набухания поправка, вызванная объемными эффектами, дает заметный вклад в зависимость напряжение — деформация.

4. Полученные результаты позволяют надеяться, что учет эффекта исключенного объема может объяснить расхождение между существующей теорией и экспериментом.

В заключение выражаю благодарность проф. Г. М. Бартеневу за внимание к работе и О. Б. Птицыну за ряд ценных замечаний.

Московский педагогический институт  
им. В. П. Потемкина

Поступила в редакцию  
23 VII 1958

## ЛИТЕРАТУРА

- Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд. ин. лит., М., 1953.
- М. В. Болькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1959.
- Т. Н. Хазанович, Ж. техн. физ., 28, 1437, 1958.
- H. M. James, J. Chem. Phys., 15, 651, 1947.
- Ming Chen Wang, G. E. Uhlenbeck, Rev. Mod. Phys., 17, 323, 1945.
- R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan, 2, 51, 1947.
- Т. Н. Хазанович, Ж. техн. физ., 28, 1441, 1958.
- H. M. James, E. Guth, J. Polymer Sci., 4, 153, 1949.
- S. M. Gumbrell, L. Mullins, R. S. Rivlin, Trans. Faraday Soc., 49, 1495, 1953.

THE EXCLUDED VOLUME IN THE THEORY OF SWELLED  
POLYMER NETWORKS DEFORMATIONS

T. N. Khazanovich

S u m m a r y

The free energy of the network of a swelled polymer has been calculated, assuming as chain model the «pearl necklace» earlier employed in studies on the volume effects in polymer solutions. The application of procedures from the theory of real gases has been shown to be valid provided the correlation between the relative fluctuations of segment pairs decreases sufficiently rapidly with increasing distance between them. It has been shown on a particular example that such decrease does take place. The dimensionless free energy expansion factor has been found to be proportional to the mean number of segments in the chain and to the volume fraction of the polymer in the specimen. The distribution of relative fluctuations in the Gaussian network of chains of equal length and arbitrary functionality is found for a pair of segments belonging to a single chain or to adjacent chains, as well as for a pair removed from each other. The parameters of all such distributions are described by a single interpolation formula, with the aid of which the linear approximation of the volume effects in the tetrafunctional network is calculated. The results of the calculation show that account of the excluded volume effect has a marked influence in the stress-strain relation even for greatly swelled polymers.