

К ТЕОРИИ ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТИ КАУЧУКОВ

М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, О. Б. Птицын

Современная теория высокоэластичности каучукоподобных полимеров [1, 2] основана на рассмотрении сетки невзаимодействующих цепей, подчиняющихся гауссовой статистике. Эта теория правильно описывает природу упругости каучука, носящую в основном энтропийный характер, и находится в неплохом качественном согласии с опытом, воспроизводя как общий характер кривой напряжение — деформация, так и порядок величины модуля упругости. Однако детальное сравнение [3—11] указывает на существование систематических расхождений теории с опытом не только в области больших деформаций, где эти расхождения могут быть объяснены неприменимостью гауссова распределения длин цепей, но и в области умеренных деформаций. Эти расхождения объясняются, по-видимому, «газовым» характером теории, не учитывающей межмолекулярные эффекты (как энергетические, так и энтропийные). Низкомолекулярные жидкости в настоящее время рассматриваются не как сжатые газы, а как системы, обладающие ближним порядком. Очевидно, что с еще большими основаниями этот подход должен быть применен к аморфным полимерам. Ближний порядок приводит к наличию известной корреляции между конфигурациями соседних цепей [4—9]. Предельным случаем такой корреляции является пачечная структура аморфных полимеров, предложенная Каргиным и его сотрудниками [12, 13].

Свободная энергия деформированной сетки вулканизованного каучукоподобного полимера может быть в общем случае представлена в виде:

$$F = F_i + F_e, \quad (1)$$

где F_i — свободная энергия системы цепей, обусловленная связью их в единую сетку, а F_e — свободная энергия, связанная с корреляцией конфигураций соседних цепей (имеется в виду корреляция, не сводящаяся к существованию узлов сетки), а также с корреляцией конфигураций отдельных отрезков одной и той же цепи. Как показали Джемс и Гут [14], «сеточная» свободная энергия единицы объема образца

$$F_i = C_1 (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \quad (2)$$

$$C_1 = \frac{KkT}{2}, \quad (3)$$

где $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — относительные длины растянутого образца в трех перпендикулярных направлениях, а $K \cong G/2$ (G — число цепей в единице объема в активной части сетки).

Из уравнения (2) с учетом несжимаемости образца ($\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$) следует, что условное напряжение при одноосном растяжении образца в λ раз равно

$$\sigma = \frac{\partial F_i}{\partial \lambda} = 2C_1 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right). \quad (4)$$

Экспериментальные данные [6, 7], [9] могут быть описаны урав-

нением [7]

$$\frac{\sigma}{2(\lambda - 1/\lambda^2)} = C_1 + C_2 \phi(\lambda), \quad (5)$$

где $\phi(\lambda)$ убывает с ростом λ примерно как λ^{-1} . Как показал Муни [15] такое уравнение ($C\phi(\lambda) = \lambda^{-1}$) для одноосной деформации может быть получено, исходя из линейной зависимости напряжения от деформации при простом сдвиге. Физическая природа отклонений от «газовой» теории в работе Муни не рассматривается.

Целью настоящей работы, не претендующей на построение детальной молекулярной теории этих отклонений, является обсуждение возможных причин расхождения между «газовой» теорией и опытом. Наличие в эмпирическом уравнении (5) добавочного члена, содержащего коэффициент C_2 , очевидно, связано с корреляционной свободной энергией F_e , не учтываемой «газовой» теорией. Корреляционная свободная энергия должна зависеть не только от объема образца, но и от его формы. Тенденция цепей к параллельной упаковке, возникающая при одноосном растяжении образца, энергетически выгодна (на это указывает хотя бы тот факт, что растяжение во многих случаях сопровождается кристаллизацией), но невыгодна с энтропийной точки зрения, так как ориентация ведет к уменьшению числа конфигураций системы цепей. «Газовая» теория учитывает только ту часть этого уменьшения, которая не связана с прямым стericеским взаимодействием отдельных участков различных цепей и одной и той же цепи и которая имела бы место и для сетки из нематериальных нитей. Следовательно, изменение корреляционной внутренней энергии помогает растяжению, а изменение корреляционной энтропии препятствует ему.

Как уже указывалось выше, $\phi(\lambda)$ убывает с ростом λ . Это означает, что корреляционная сила может состоять из двух членов, один из которых зависит от λ так же, как «сеточная» сила, а другой слабее, чем она. Приведем простые рассуждения, из которых следует, что энергетическая корреляционная сила, по-видимому, не может зависеть от λ слабее, чем сеточная.

Энергия межмолекулярного взаимодействия, зависящая от взаимной ориентации сегментов цепей, может быть разложена в ряд по малому параметру h_c/h_{\max} , где $h_c = \sqrt{\overline{h^2}}$ — средняя квадратичная длина цепи в сетке, а h_{\max} — максимальная длина цепи. Покажем, что в первом приближении линейный член в этом разложении должен отсутствовать. Для неполярных полимеров энергия взаимодействия двух сегментов соседних молекул пропорциональна квадрату косинуса угла между ними (или более высоким четным степеням), так как для дисперсионных сил параллельное и антипараллельное расположение звеньев равноправны. Легко видеть, что

$$\overline{\cos^2 \vartheta_{ik}} = \sum_{p, q, p', q'=1}^3 \overline{\alpha_{ip} \alpha_{ip'} \alpha_{kq} \alpha_{kq'} (\vec{e}_p^1 \vec{e}_q^2) (\vec{e}_{p'}^1 \vec{e}_{q'}^2)}, \quad (6)$$

где ϑ_{ik} — угол между i -ым и k -ым звеньями, принадлежащими соответственно цепям 1 и 2, α_{ip} — косинус угла между i -ым звеном и p -м ортом \vec{e}_p системы координат, связанной с соответствующей цепью (будем для определенности полагать ось 3 направленной вдоль вектора, соединяющего концы цепи).

Уравнение (6) может быть представлено в виде:

$$\begin{aligned} \overline{\cos^2 \vartheta_{ik}} = & \sum_{p, q=1}^3 \overline{\alpha_{ip}^2 \alpha_{kq}^2 (\vec{e}_p^1 \vec{e}_q^2)^2} + \sum_{p, q+q', q'=1}^3 \overline{\alpha_{ip}^2 \alpha_{kq} \alpha_{kq'} (\vec{e}_p^1 \vec{e}_q^2) (\vec{e}_{p'}^1 \vec{e}_{q'}^2)} + \\ & + \sum_{p+p', p', q+q', q'=1}^3 \overline{\alpha_{ip} \alpha_{ip'} \alpha_{kq} \alpha_{kq'} (\vec{e}_p^1 \vec{e}_q^2) (\vec{e}_{p'}^1 \vec{e}_{q'}^2)} \end{aligned} \quad (7)$$

(усреднения по ориентациям звеньев в каждой цепи и усреднения по взаимным ориентациям цепей в первом приближении могут производиться независимо). Легко видеть (ср. [16, 17]), что

$$\overline{\alpha_{ip} \alpha_{ip'}} = \left[\frac{1}{3} + \beta_{ip} \left(\frac{h_c}{h_{\max}} \right)^2 \right] \delta_{pp'} \quad (8)$$

(β_{ip} — константы). Следовательно, в рассматриваемом приближении в правой части уравнения (7) сохраняется только первый член. Так как можно показать, что для сетки из гауссовых цепей при умеренных деформациях:

$$\overline{(\vec{e}_p^1 \vec{e}_q^2)^2} = \frac{1}{3} + O \left(\frac{h_c^2}{h_{\max}^2} \right), \quad (9)$$

то разложение $\cos^2 \vartheta_{ik}$ в ряд по h_c / h_{\max} не содержит линейного члена.

Для полярных полимеров энергия взаимодействия двух сегментов различных молекул может быть пропорциональна первой степени косинуса угла между ними, среднее значение которого может быть представлено в виде:

$$\overline{\cos \vartheta_{ik}} = \sum_{p, q=1}^3 \overline{\alpha_{ip} \alpha_{kq} (\vec{e}_p^1 \vec{e}_q^2)} \quad (10)$$

Так как каждый сомножитель в правой части уравнения (10) в первом приближении может усредняться независимо и так как среднее значение любого из них при малых растяжениях пропорционально h_c / h_{\max} , разложение $\cos \vartheta_{ik}$ в ряд по h_c / h_{\max} также не содержит линейного члена.

Из изложенного следует, что разложение энергии межмолекулярного взаимодействия в ряд по h_c / h_{\max} начинается с квадратичного члена. Имеем [14], [18],

$$h_c^2 = \overline{h_0^2} + \sum_{\tau=1}^3 (\overline{x_\tau})^2,$$

где $\overline{h_0^2}$ — средний квадрат расстояния между концами цепи в идеальном растворителе, а $\overline{x_\tau}$ — средние проекции вектора, соединяющего концы цепи, на координатные оси, связанные с образцом. Так как $\overline{x_\tau}$ изменяются при деформации образца пропорционально размерам образца в соответствующих направлениях [15] (аффинная деформация)

$$\overline{x_\tau} = \lambda_\tau \overline{x_0}, \quad (11)$$

то с учетом условия несжимаемости энергия межмолекулярного взаимодействия должна содержать члены, пропорциональные $\lambda^2 + 2/\lambda$, а также члены, сильнее зависящие от λ . Следовательно, добавочный член в уравнении (5), содержащий коэффициент C_2 , должен иметь в основном энтропийное происхождение. Действительно, опыт показывает, что $C_2 > 0$, т. е. соответствующая сила препятствует растяжению, как это должно быть для энтропийной силы (см. выше). Энтропийный характер добавочных сил, не учитываемых газовой теорией, подтверждается также независимостью (в первом приближении) внутренней энергии от формы образца (см., например, [4]).

Таким образом, существование дополнительного члена $C_2\phi(\lambda)$ в уравнении (5) должно быть связано с корреляционной энтропией, зависящей от λ слабее, чем квадратично. Если, например, корреляционная энтропия, приходящаяся на одну цепь, может быть разложена в ряд по ма-

лым параметрам \bar{x}_a / h_{\max} , то, пользуясь уравнением (11), получаем

$$F_e = F_e^0 + Ga \frac{x_0}{h_{\max}} (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 - 3) + O\left(\frac{x_0^2}{h_{\max}^2}\right), \quad (12)$$

где a — постоянная.

Из уравнений (1), (2) и (12) с учетом условия несжимаемости следует, что при одноосном растяжении образца

$$\frac{\sigma}{2(\lambda - 1/\lambda^2)} = C_1 + C_2 \frac{1}{\lambda(1 + \lambda^{-1/2})}, \quad (13)$$

где

$$C_2 = \frac{Ga}{2} \frac{x_0}{h_{\max}}, \quad (14)$$

Уравнение (13) находится в хорошем количественном согласии с экспериментальными данными, в частности с результатами работ [6], [10] и [11]. Это иллюстрируется рис. 1, из которого видно, что экспериментальные данные [6] хорошо согласуются с линейной зависимостью $\sigma / (2(\lambda - 1/\lambda^2))$ от $(1/\lambda)(1 + \lambda^{-1/2})$.

Наклон прямых приблизительно пропорционален корню из плотности спивок (рис. 2), т. е. обратно пропорционален корню из среднего моле-

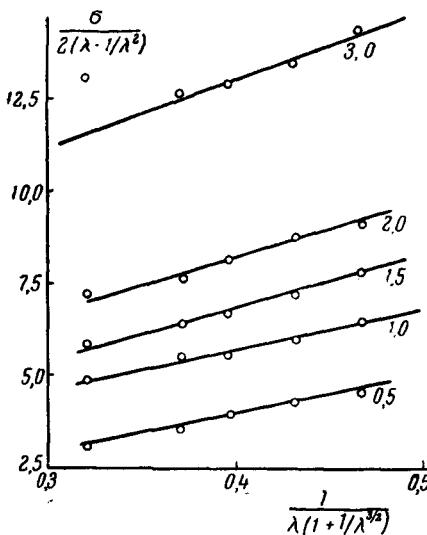


Рис. 1

Рис. 1. Сравнение уравнения (3) с опытом
— теория, ○—экспериментальные данные [6]. Цифры при прямых указывают плотность спивок ($\times 100$)

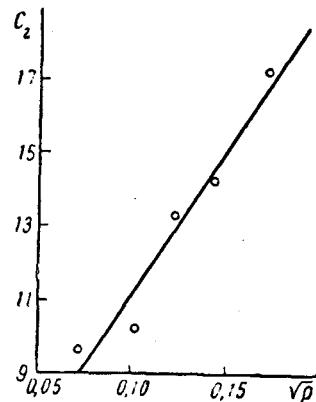


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость коэффициента C_2 (наклона прямых на рис. 1) от плотности спивок ρ

кулярного веса цепи между узлами. Ввиду того, что с рассматриваемой точки зрения коэффициент C_2 определяется корреляцией конформаций соседних цепей, он должен убывать с увеличением степени набухания каучука, что и наблюдается на опыте [10].

Покажем, что зависимость $\sigma(\lambda)$ типа (13) может быть получена, исходя из простейшей модели полимера — вещества, подобного жидкости — как своего рода смеси газа и кристалла. Иными словами, полимер рассматривается как смесь обычных газовых цепей, подчиняющихся гауссовой ста-

тистике, и упорядоченных пачек, рассматриваемых как стабильные образования и в известном смысле аналогичных доменам в ферромагнетике [19]. Такого рода модель эквивалентна до некоторой степени обычной модели частично кристаллического полимера. Понятие пачки играет в случае полимера такую же роль, как понятие роя или сиботактической группы в теории низкомолекулярных жидкостей. Очевидно, эти представления являются до некоторой степени преходящими, и надобность в них должна будет отпасть после построения последовательной статистической теории конденсированного полимера, учитывающей межмолекулярное взаимодействие и ограниченную гибкость цепей.

Предположим, что стабильные пачки не способны к растяжению, но могут ориентироваться как целое при деформации полимера внешней силой. Очевидно такая ориентация должна сопровождаться появлением возвращающей энтропийной силы¹. В работах Куна (см., например [16]) была вычислена энтропийная сила, возникающая при растяжении несжимаемого полимерного материала, содержащего длинные жесткие частицы с предельной геометрической анизотропией («иголки»). В работе [20] результаты Куна обобщены для аксиально-симметричных жестких частиц с произвольным отношением осей. Получено выражение для условного напряжения

$$\sigma_2 = \frac{\beta G' kT}{2\lambda(\lambda^\beta - 1)} \left\{ 2\lambda^\beta + 1 - 3\lambda^\beta \frac{\arctg(\lambda^\beta - 1)^{1/2}}{[(\lambda^\beta - 1)^{1/2}]} \right\}, \quad (15)$$

где G' — число ориентирующихся частиц в единице объема, $\beta = 3(p^2 - 1)/(p^2 + 1)$, p — отношение длины выделенной оси частицы к длине перпендикулярной к ней оси. Полное условное напряжение в рассматриваемой модели $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$, где σ_1 и σ_2 выражаются соответственно уравнениями (4) и (15). G в уравнении (4) означает при этом число цепей активной части сеток, не входящих в пачки.

В случае сильно удлиненных пачек ($p \gg 1$, $\beta \approx 3$) выражение (15) в области λ от 1,10 до 3,00 хорошо аппроксимируется функцией²

$$\sigma_2 = [2C_2 \left(1 - \frac{1}{\lambda^3} \right)], \quad (16)$$

где

$$C_2 = 0,36 G' kT, \quad (17)$$

так, что σ выражается уравнением (5) с $\phi(\lambda) = \lambda^{-1}$. Выше указывалось, что такое уравнение, как и уравнение (13), хорошо описывает экспериментальные данные. Сравнивая уравнение (5) с экспериментальными данными работы [6], получаем, что с увеличением плотности шивок от 0,5 до 3% C_1 возрастают от 1,5 до 10 кГ/см², а C'_2 от 3,8 до 5,5 кГ/см². Сопоставление этих значений с уравнениями (3) и (17) показывает, что числа цепей G и пачек G' в единице объема образца имеют одинаковый порядок величины (при малой густоте сетки $G \approx G'/2$, а при большой густоте $G \approx 2G'$). Так как в каждую пачку должно входить значительное число цепей, этот результат означает, что подавляющее большинство их включено в состав пачек. Тем не менее, поскольку одна пачка и одна цепь вносят в суммарную упругую силу сравнимые вклады, роль небольшой доли цепей, не включенных в пачки, оказывается столь же значительной, как и роль цепей, включенных в пачки.

¹ В [19] роль пачек учитывалась только в энергетическом члене свободной энергии. Как показано выше, главную роль в корреляционной свободной энергии играет не энергетический, а энтропийный члены.

² Противоположный предельный случай, когда $p \ll 1$ («пластины»), хуже аппроксимируется функцией (15).

Необходимо подчеркнуть, что использованный в настоящей работе учет влияния упорядоченных областей на механические свойства полимера, в сущности, недостаточен. Кроме чисто ориентационного эффекта, приводящего к уравнению (15), следовало бы учсть влияние объема упорядоченных областей, а также корреляцию между ориентацией упорядоченных областей и растяжением неупорядоченных. Тот факт, что энтропийная упругая сила, определяемая ориентацией пачек, зависит от λ слабее, чем «сеточная» упругая сила, заслуживает внимания в свете соображений, высказанных в начале настоящей статьи.

Из полученных результатов не следует реального существования пачек в каучуках. Использованная нами модель приводит, в частности, к трудностям при интерпретации данных по фотоэластическому эффекту. Однако эти результаты, несомненно, доказывают наличие значительной корреляции между конфигурациями цепей, т. е. большую роль межмолекулярного взаимодействия в механических свойствах каучуков.

Выводы

1. Сравнение обычной сеточной теории высокомодульности с опытом указывает на существование дополнительной препятствующей растяжению силы, слабее зависящей от деформации, чем сила, учитываемая сеточной теорией.

2. Показано, что изменение энергии межмолекулярного взаимодействия при растяжении должно не препятствовать, а способствовать деформации и приводить к возникновению энергетической силы, зависящей от деформации более резко, чем сила, предсказываемая сеточной теорией.

3. Таким образом, не учитываемая сеточной теорией дополнительная сила имеет не энергетическое, а энтропийное происхождение и, по-видимому, обусловлена уменьшением числа конфигураций системы цепей при их ориентации, связанным со стерическим взаимодействием участков соседних цепей.

4. На простой модели полимера, состоящего из смеси свободных цепей и сильно коррелированных групп цепей («пачек»), показано, что дополнительная энтропийная сила, действительно, слабее зависит от деформации, чем сила, предсказываемая сеточной теорией.

5. Сравнение модельной теории с опытом приводит к хорошему согласию при условии, что большая часть цепей включена в сильно коррелированные группы.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 IV 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд. ин. лит., 1953.
2. Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, Изд. ин. лит., 1952.
3. L. Treloar, Trans. Faraday Soc., 40, 59, 1944.
4. G. Gee, Trans. Faraday Soc., 42, 585, 1946.
5. P. Flory, Industr. and Eng. Chem., 38, 417, 1946.
6. P. Flory, N. Rabjohn, M. Schaffer, J. Polymer Sci., 1, 225, 1949.
7. R. Rivlin, D. Saunders, Philos. Trans. Roy. Soc., A243, 251, 1951.
8. R. Rivlin, D. Saunders, Trans. Faraday Soc., 48, 200, 1952.
9. R. Blackwell, Trans. Rubber Ind., 28, 75, 1952.
10. S. Gumbrell, L. Mullins, R. Rivlin, Trans. Faraday Soc., 49, 1495, 1953.
11. Л. С. Присс, Диссертация. НИИШП, М., 1959.
12. В. А. Карагин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
13. В. А. Карагин, Coll. Czechoslovak. Chem. Comm., 22, спец. выпуск, 50, 1957.
14. H. James, E. Guth, J. Chem. Phys., 11, 455, 1943; J. Polymer Sci., 4, 153, 1949.
15. M. Mooney, J. Appl. Phys., 11, 582, 1940.

16. W. Kuhn, F. Grün, *Kolloid. Z.*, **101**, 248, 1942.
17. Ю. Я. Готлиб, *Ж. техн. физ.*, **27**, 707, 1957.
18. H. James, E. Guth, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1039, 1955.
19. М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, **125**, 523, 1959.
20. М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, *Высокомолек. соед.*, **1**, 1063, 1959.

CONTRIBUTION TO THE THEORY OF HIGH ELASTICITY OF RUBBERS

M. V. Volkenshtein, Yu. Ya. Gotlib, O. B. Ptitsyn

Summary

The causes for the disagreement of the «network» theory of high elasticity with experiment have been examined. The discrepancies have been found to be associated with forces due to correlation between configurations of the various chains and to bear an entropy rather than energy character. Modeling of the polymer by a mixture of Gaussian chains and rigid geometrical anisotropic regions (packets) leads to stress-strain relations in harmony with experiment. It has thus been shown that intermolecular interaction in amorphous rubbers significantly affects their mechanical properties.