

соотношение между E и $\lg \theta_\infty$ не связано ни с какими эмпирическими константами, так как наблюдается удовлетворительное равенство E и $-\ln \theta_\infty$. В результате $\ln \theta = E(1/RT - 1)$.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
2 X 1979

Научно-производственное объединение
«Пластик»

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Вуюцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, 1960.
2. М. Г. Додин, С. Б. Ратнер, Пласт. массы, 1969, № 12, 48.
3. Е. И. Сажин, Электропроводность полимеров, «Химия», 1965.
4. Н. С. Тихомирова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., A20, 2791, 1978.
5. С. Б. Ратнер, Докл. АН СССР, 230, 662, 1976.
6. Е. Б. Воронков, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1979.

УДК 541.64:539(199+3)

К ТЕОРИИ УПРУГИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Хохлов А. Р.

Проблеме взаимосвязи структуры полимерной сетки и ее свойств посвящено в последнее время большое число экспериментальных и теоретических работ (см. литературу к обзорам [1, 2]). Определенную информацию в этой области можно получить, в частности, исследуя упругие свойства сетки, т. е. зависимость ее деформации от приложенного напряжения [3, 4].

Структура, а следовательно, и свойства полимерной сетки существенно зависят от условий ее получения. Целесообразно выделить два предельных случая: сетка первого типа, полученная путем вулканизации в сухом состоянии в отсутствие растворителя, и сетка второго типа, приготовленная в разбавленном растворе в присутствии большого количества растворителя. В недавней работе [5] автором было показано, что классическая теория Флори набухания полимерных сеток [6] справедлива лишь для сеток первого типа, и была построена альтернативная теория набухания сеток второго типа. Принципы этой теории применяются в настоящей работе для описания упругих свойств сеток второго типа, окруженных растворителем, которые, естественно, также отличаются от соответствующих свойств, предсказываемых теорией Флори.

Прежде чем переходить собственно к определению зависимости деформации полимерной сетки от приложенного напряжения, в следующем разделе будут кратко суммированы некоторые результаты работы [5], необходимые для дальнейшего изложения.

Свободная энергия полимерной сетки второго типа. Пусть полимерные цепи, составляющие рассматриваемую сетку, являются персистентными цепями толщины d и персистентной длины l . Как и в работе [5], будем называть «мономером» участок цепи длиной $\sim d$ вдоль цепи. Среднее число мономеров в цепи между двумя соседними точками ветвления пусть будет равно $m \gg p = l/d$, полное число мономеров в сетке пусть будет равно N . Мономеры будем считать взаимодействующими со вторым вириальным коэффициентом B и третьим вириальным коэффициентом C (неявно подразумевая, что коэффициенты B и C перенормированы за счет связности мономеров в цепь [7]). Обозначим также через f функциональность точек ветвления. Число структурных дефектов в сетке (на-

пример, незамкнутых цепей или цепей, образующих петлю) будем предполагать малым.

Ключевой проблемой, возникающей при записи свободной энергии полимерной сетки, окруженной растворителем, является проблема выбора состояния начала отсчета. В работе [5] показано, что состояния начала отсчета для сеток первого и второго типов различаются: если для сеток первого типа состоянием начала отсчета является состояние сухой сетки, то для сеток второго типа таким состоянием является состояние сетки в θ -растворителе. Именно поэтому свойства сеток первого и второго типов оказываются различными.

Средняя концентрация n_0 числа мономеров в сетке второго типа в состоянии начала отсчета (т. е. в θ -условиях) равна [5]

$$n_0 = k \frac{1}{m^{1/2} p^{3/2} d^3}, \quad (1)$$

где k — феноменологический параметр порядка единицы, зависящий от деталей структуры сетки. Обозначим далее через α_x , α_y и α_z относительные деформации сетки вдоль осей Ox , Oy и Oz по отношению к состоянию начала отсчета. Тогда, как это было показано в работе [5], свободную энергию бездефектной сетки второго типа можно записать в виде

$$F = \frac{NT}{m} \left[\frac{\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3}{2} - \frac{2}{f} \ln(\alpha_x \alpha_y \alpha_z) \right] + NT \left(\frac{B n_0}{\alpha_x \alpha_y \alpha_z} + \frac{C n_0^2}{\alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2} \right), \quad (2)$$

где T — температура (константа Больцмана здесь и в дальнейшем полагается равной единице). Первое слагаемое в уравнении (2) описывает свободную энергию упругой деформации сетки, а второе — свободную энергию взаимодействия мономеров. Учет во втором слагаемом только первых двух членов вириального разложения достаточен для полного описания всех качественно интересных случаев [5], [8]. По сути дела, формула (2) отличается от соответствующей формулы в теории Флори только выбором состояния начала отсчета (см. уравнение (1)).

Зависимость напряжения от деформации. Если к образцу сетки приложить силу вдоль оси Oz , вызывающую относительную деформацию $\alpha_z = \sigma$, то вдоль осей Ox и Oy размеры сетки при этом изменяются свободно. Обозначим $\alpha_x = \alpha_y = \alpha$. Тогда равенство (2) примет вид

$$F = \frac{NT}{m} \left[\frac{2\alpha^2 + \sigma^2 - 3}{2} - \frac{2}{f} \ln \alpha^2 \sigma \right] + NT \left(\frac{B n_0}{\alpha^2 \sigma} + \frac{C n_0^2}{\alpha^4 \sigma^2} \right) \quad (3)$$

Будем считать, что деформация сетки происходит медленно, так что при каждом данном σ равновесное значение $\alpha(\sigma)$ определяется путем минимизации по α выражения (3). Из условия $\partial F / \partial \alpha = 0$ легко получить, что функция $\alpha(\sigma)$ задается уравнением

$$\alpha^4 - \frac{2}{f} \alpha^2 - \frac{y}{\alpha^2 \sigma^2} = \frac{x}{\sigma}, \quad (4)$$

где $x = B n_0 m = k B m^{1/2} / p^{3/2} d^3$, $y = 2 C n_0^2 m = 2 k^2 C / p^3 d^6$. Формулы (3), (4) определяют в неявном виде зависимость свободной энергии от деформации σ .

Пусть τ есть отношение приложенной силы к площади образца в состоянии начала отсчета (т. е. специальным образом нормированное напряжение). Тогда имеем

$$\tau = \frac{n_0 T}{N} \frac{d(F/T)}{d\sigma} = \frac{n_0 T}{N} \frac{\partial(F/T)}{\partial\sigma} = \frac{n_0 T}{m} \left[\sigma - \frac{2}{f\sigma} - \frac{x}{\alpha^2 \sigma^2} - \frac{y}{\alpha^4 \sigma^3} \right],$$

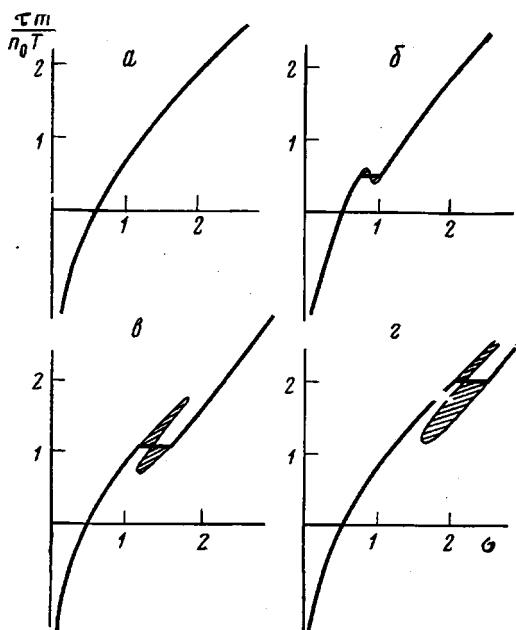
где второе равенство обусловлено тем, что в случае медленной деформации $\partial F / \partial \alpha = 0$. Учитывая уравнение (4), выражение для τ можно записать

в виде

$$\tau = \frac{n_0 T}{m} \left(\sigma - \frac{\alpha^2}{\sigma} \right) \quad (5)$$

Формулы (4) и (5) полностью определяют искомую зависимость $\tau(\sigma)$ для сеток второго типа. Примеры этой зависимости для некоторых значений параметров приведены на рисунке.

При $T \geq \theta$ (т. е. при $x \geq 0$) функция $\tau(\sigma)$ всегда монотонна, причем качественный вид этой функции совпадает с изображенным на рисунке, а. При понижении температуры ниже θ -точки эта функция вскоре перестает быть монотонной (рисунок, б), однозначной (рисунок, в) и при $|x| > (8y/f)^{1/2}$ разделяется на две ветви (рисунок, г). Зависимость равновесной деформации (т. е. деформации, соответствующей наименьшему значению термодинамического потенциала $\Phi = F - \frac{N}{n_0} \tau \sigma$) от приложенного напряжения изображена на рисунке, б—г жирной линией. Значение τ_{kp} , при котором происходит скачок σ , определяется из известного правила Максвелла: площади заштрихованных на рисунке, б—г областей должны быть равны.



Зависимость $\tau m / n_0 T$ от σ , определяемая равенствами (4) и (5) при $f=3$, $y=0,01$ и при различных значениях x : $x=0$ (а), $x=-0,14$ (б), $x=-0,155$ (в), $x=-0,17$ (г)

Таким образом, изложенная теория предсказывает наличие скачка на зависимости $\tau(\sigma)$ при медленном растяжении сеток второго типа при температурах $T < \theta$. Физический смысл этого скачка следующий. При $T < \theta$ образец сетки второго типа находится в сколлапсованном глобулярном состоянии, средняя концентрация числа мономеров в котором зависит лишь от температуры, но не от степени деформации образца [5]. Таким образом, при не очень больших σ объем образца при растяжении не меняется, что достигается сжатием образца вдоль осей Ox и Oy : $\alpha \sim \sigma^{-1/2}$. С ростом σ упругая энергия этого сжатия возрастает и при некотором критическом значении приложенного напряжения $\tau = \tau_{kp}$ становится больше свободной энергии взаимодействия мономеров в глобулярном состоянии.

Поэтому при $\tau > \tau_{kp}$ дальнейшее пребывание сетки в глобулярном состоянии становится невыгодным, и она резко расширяется вдоль осей Ox и Oy , уменьшая тем самым упругую энергию сжатия вдоль этих осей. При этом изменяются и упругие свойства сетки вдоль оси Oz , что и вызывает скачок σ . Средняя концентрация числа мономеров в сетке после скачка уменьшается до весьма малого (клубкового) значения. Следовательно, исследуемую особенность зависимости $\tau(\sigma)$ можно рассматривать как специальный случай проявления перехода глобула — клубок в полимерной сетке, индуцированного растяжением образца сетки.

В заключение сделаем несколько замечаний относительно экспериментальных условий, необходимых для наблюдения предсказываемого в настоящей работе эффекта. 1. Скачок на зависимости $\tau(\sigma)$ получается только для сеток второго типа. Проделав вычисления данной статьи для значения n_0 , соответствующего сухой сетке (т. е. для сетки первого типа), легко убедиться, что в этом случае рассматриваемый скачок не может иметь места при разумных значениях параметров. 2. Скачок можно наблюдать только при медленном растяжении сетки. При быстрой деформации равновесие между молекулами растворителя, находящимися в пределах сетки и вне ее, не успевает установиться, так что объем сетки остается постоянным $\alpha^2\sigma = \text{const}$ и зависимость $\tau(\sigma)$ не имеет особенностей. 3. Из рисунка, б—г видно, что скачок происходит при тем больших значениях σ , чем больше $|x|$ (т. е. чем меньше T). Поскольку очень большие значения σ для реальных сеток не могут быть реализованы, то наиболее разумно попытаться наблюдать предсказываемый эффект при достаточно малых $|x|$, т. е. лишь ненамного ниже θ -температуры (рисунок). 4. Скачок величины α является, как правило, более выраженным, чем скачок σ (например, для выбора параметров рисунка величина σ изменяется при скачке на 15—20%, а величина α^2 в несколько раз). Поэтому при попытке наблюдения эффекта имеет смысл измерять в первую очередь поперечные размеры образца.

Автор благодарен И. М. Лифшицу за полезные обсуждения.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
4 X 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Herz, P. Rempp, W. Borchard, *Advances Polymer Sci.*, **26**, 105, 1978.
2. P. Rempp, J. E. Herz, *Angew. Makromolek. Chem.*, **76/77**, 373, 1979.
3. A. Belkebir-Mrani, J. E. Herz, P. Rempp, *Makromolek. Chem.*, **178**, 485, 1977.
4. A. Belkebir-Mrani, G. Beinert, J. Herz, P. Rempp, *Europ. Polymer J.*, **13**, 277, 1977.
5. A. R. Khokhlov, *Polymer*, **21**, 376, 1980.
6. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
7. A. R. Khokhlov, *Polymer*, **19**, 1387, 1978.
8. И. М. Лифшиц, А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов, Успехи физ. наук, **127**, 353, 1979.

УДК 541.64:539.2

ПОЛИ-(АЛКИЛЕН-*n*-ФЕНИЛЕН)ДИ-*n*-ОКСИБЕНЗОАТЫ — ПОЛИМЕРНЫЕ НЕМАТИКИ

**Билибин А. Ю., Шепелевский А. А., Френкель С. Я.,
Скорогодов С. С.**

В последние годы значительно повысился интерес к синтезу и исследованию термотропных полимерных нематиков. С увеличением числа экспериментальных работ, посвященных этому вопросу, стало возможным сформулировать некоторые общие положения о роли главных структур-