

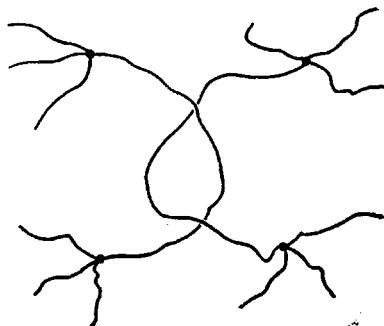
УДК 541.64:539.2

**ОБ ОЦЕНКЕ ЧИСЛА ЗАХВАЧЕННЫХ ЗАЦЕПЛЕНИЙ
В СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРАХ**

Ельяшевич А. М., Грудской Я. Л.

Предложен способ идентификации захваченных зацеплений между активными цепями полимерных сеток, моделирование которых осуществлено методом математического эксперимента. Данна оценка числа захваченных зацеплений в сетчатом полимере; подчеркивается важность концепции о значительном вкладе захваченных зацеплений в механические свойства сеток.

Среди структурных моделей полимерных сеток одной из основных является модель, описывающая сетку как совокупность гауссовых цепей, концы которых находятся в узлах-сшивках [1]. На самом деле образующие сетку цепи обладают собственным объемом и не могут свободно проходить друг сквозь друга, что вызывает, в частности, появление в полимерной сетке захваченных зацеплений. Под захваченным зацеплением понимают взаимное положение двух участков цепей между сшивками, схематически изображенное ниже.



Отсутствие экспериментальных методов прямой регистрации зацеплений вызвало многочисленные попытки оценить их число в полимерной сетке косвенным образом [2–9]. Основная идея этих работ заключается в добавлении к числу химических сшивок некоторого числа физических узлов, что позволяет более точно описать механическое поведение полимерной сетки [10, 11].

В работе Бики [12], рассматривавшего сильноспитые системы, предполагалось, что число зацеплений в единице объема равно произведению полного числа возможных зацеплений на долю зацеплений, попадающих между узлами сетки, причем эта доля считалась равной доле всех звеньев, заключенных между узлами сетки. Обобщение формулы Бики – использование ее в случае слабоспитых сеток – было проведено Ленгли [13], который учел то обстоятельство, что только зацепления между эластически активными цепями, входящими в гель-фракцию, могут оказать влияние на механические свойства сетчатого полимера.

Другой подход был предложен Грэссли и Пирсоном [14], которые рассмотрели вопрос о влиянии зацеплений на механические свойства сеток, исходя из того, что зацепление двух цепей, связывающих узлы, находящиеся на определенном расстоянии друг от друга, приводит к уменьшению числа возможных конформаций этих цепей. Задавая различные законы убывания доли зацепленных конформаций с увеличением расстояния, они установили, как при этом изменяется вид кривых деформации — напряжение. Однако сам вид закона остался неопределенным, так же как и вопрос о числе таких захваченных зацеплений.

В настоящей работе сделана попытка оценить число захваченных зацеплений, существующих в полимерной сетке, полученной путем случайног спшивания в условиях, когда цепи принимают равновесные конформации. Мы считали, что вероятность существования захваченного зацепления для двух цепей, связывающих пару узлов, равна доле конформаций, совместимых с этим зацеплением.

В работе [15] было показано, что для кольцевых макромолекул доля совместимых с зацеплением конформаций убывает с ростом расстояния r между центрами тяжести макромолекул $\exp(-\alpha r^4)$. Это в принципе позволяет оценить общее число зацеплений в сетчатом полимере, для чего, однако, необходимо знать число циклов, функцию их распределения по размерам, пространственное расположение циклов. Такая задача пока еще не решена, поэтому мы поставили цель найти вероятность зацепления между двумя цепями сетки, концы которых находятся в узлах-спивках. Отметим, что если зацепление между двумя циклами имеет вполне определенный смысл, то понятие зацепления между двумя цепями вполне строго определено быть не может, но интуитивно оно достаточно очевидно и может быть проверено путем замыкания исследуемых цепей различными способами (рис. 1). При подобном подходе возможно рассчитать число активных цепей и функцию распределения, характеризующую их взаимное расположение в пространстве. Деформация цепей при деформации образца также может быть оценена значительно легче, чем деформация циклов. Главная цель работы — определение вероятности того, что заданная цепь, соединяющая два узла, окажется зацепленной с одной из других цепей. Остановимся на вопросе: как исходя из этой вероятности можно оценить (хотя бы приближенно) число зацеплений в единице объема сетки?

Вероятность зацепления определяется числом звеньев в каждой из цепей, расстоянием между центрами отрезков, соединяющих узлы, величинами этих отрезков и их взаимной ориентацией, характеризующейся тремя эйлеровыми углами. Таким образом, вероятность зацепления оказывается функцией 8 параметров. Естественно, что расчет такой функции является делом практически безнадежным. Поэтому мы приняли следующие упрощения: 1) рассматривали цепи, состоящие из одинакового числа звеньев; 2) считали, что расстояния между узлами равны среднеквадратичным; 3) считали, что узлы расположены в одной плоскости, как показано выше, полностью пренебрегли угловой зависимостью; 4) пренебрегали собственным объемом звеньев цепи, что отвечает случаю достаточно длинных цепей, когда собственный объем цепи мал.

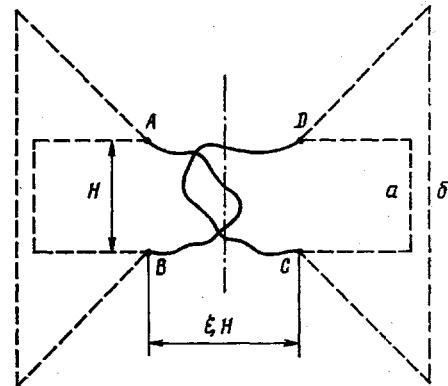


Рис. 1. Варианты достроения моделируемых цепей до замкнутых контуров

Таким образом, число параметров, характеризующих зацепления, сократилось до двух: H – расстояния между концами цепей, определяющееся числом звеньев в цепи, и d – расстояния между центрами отрезков, соединяющих концы цепей.

Мы предположили, что вероятность зацепления зависит только от безразмерного параметра $\xi = d/H$; в нашу задачу входила проверка этого предположения и вычисление $P(\xi)$ – вероятности зацепления как функции ξ .

Предположив, что расстояния между центрами отрезков, соединяющих пары узлов, связанных цепями, распределены случайно, получаем следующую формулу для среднего числа цепей, зацепленных с выделенной цепью:

$$n_e = \int \rho_s P(\xi) d^3 r, \quad (1)$$

где ρ_s – плотность активных цепей; а общее число зацеплений в единице объема

$$n = \frac{1}{2} n_e \rho_s \quad (2)$$

Переходя к безразмерным переменным, получим

$$n_e = \frac{\rho N_A}{M_0} l^3 \sqrt{N_c} C_\infty^{1/2} G, \quad (3)$$

где N_A – число Авогадро, M_0 – молекулярная масса повторяющегося звена длины l , N_c – среднее число звеньев между спивками, $C_\infty = \lim_{N \rightarrow \infty} (H^2/Nl^2)$ – отношение среднеквадратичного расстояния между концами цепи к аналогичной величине для свободносочлененной цепи [16], константа G выражается через $P(\xi)$ следующим образом

$$G = \int_0^\infty P(\xi) \xi^2 d\xi \quad (4)$$

Таким образом, число зацеплений должно увеличиваться с ростом плотности сетки и молекулярной массы цепи между спивками.

Следует подчеркнуть, что соотношение [1] справедливо в том случае, если среднее число захваченных зацеплений, приходящихся на одну цепь, мало, так как участие цепи в зацеплении существенно изменяет набор допустимых конформаций, а следовательно, и вероятность ее вхождения в зацепления с другими цепями. Получаемую с помощью этой формулы оценку разумно рассматривать как верхнюю границу возможного числа зацеплений.

Расчет функции $P(\xi)$ мы провели для пар цепей, построенных на двух взаимно проникающих тетраэдрических решетках, не имеющих общих узлов и образующих вместе объемно-центрированную кубическую решетку. Для определения зацепленных цепей применялся метод полиномов Александера [17, 18, 15]. Этот метод пригоден лишь для замкнутых контуров, поэтому дополнение цепей осуществлялось несколькими способами, два из которых показаны на рис. 1. Полученные примерно одинаковые значения вероятности зацеплений позволили для сокращения машинного времени пользоваться лишь одним из этих способов, а именно способом а (рис. 1).

Моделирование цепей на тетраэдрической решетке с фиксированным расстоянием между концами [18] ведет к неодинаковым вероятностям появления различных конформаций. Учет этого обстоятельства осущест-

вляли в данной работе следующим образом. Генерировали ансамбль 1000 конформаций, для каждой из которых вычисляли вероятность ее появления \bar{W}_i . Находили конформацию с максимальной в этом ансамбле вероятностью W_{\max} , и выборку i -й цепи из ансамбля осуществляли с вероятностью W_i/W_{\max} . Таким способом достигалось равновероятное появление всех конформаций.

Для случая расположения цепей, представленного на рис. 1, моделировалось зацепление цепей с различным числом сегментов. На рис. 2 при-

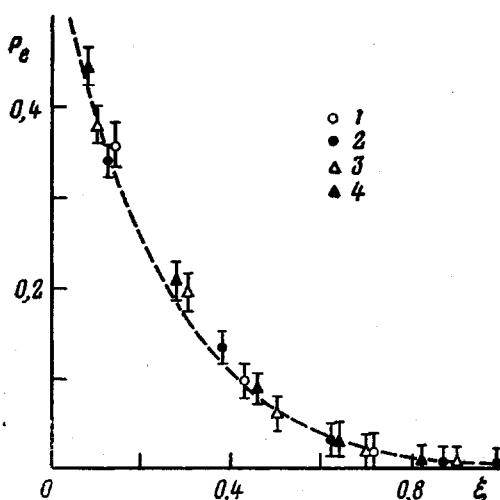


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость вероятности зацепления от ξ при различных длинах цепей: $N=33$ (1), 43 (2), 67 (3) и 81 (4)

Рис. 3. Зависимость доли цепей, имеющих вероятность зацеплений $P(\xi)$, от ξ

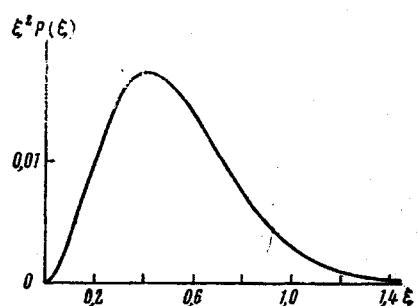


Рис. 3

ведена зависимость вероятности зацепления цепей от параметра ξ . Как видно, предположение о том, что вероятность зацепления является функцией только параметра ξ , подтвердилось. Попытка аппроксимации результатов машинного эксперимента формулой типа $a \cdot \exp(-b\xi^n)$ к успеху не привела.

Сайто и Чен аналитически рассмотрели задачу о зацеплении гауссовой цепи с бесконечной прямой линией [19]. На рис. 2 представлена зависимость вероятности одновременного зацепления двух гауссовых цепей, концы которых находятся в точках A , B и C , D (они показаны на рис. 1 штриховой линией). Близость значений, полученных при моделировании на ЭВМ, к подобной кривой дает основание сделать вывод о том, что для цепей без собственного объема подобная аппроксимация возможна.

Для цепей с собственным объемом результат расчета вероятности зацеплений оказался сильно зависящим от числа сегментов. Так, для цепей из 25 сегментов зацеплений в ансамбле из 100 цепей обнаружено не было, для цепей же из 81 сегмента при $\xi=0,2$ вероятность зацеплений составила $\sim 0,08$, что почти в 3 раза меньше, чем для цепей без собственного объема. С увеличением длины цепей уменьшается отношение собственного объема цепи к объему макромолекулярного клубка. Мы думаем, что и при учете объемных эффектов для достаточно длинных цепей получаются значения вероятности зацеплений, характерные для гауссовых цепей.

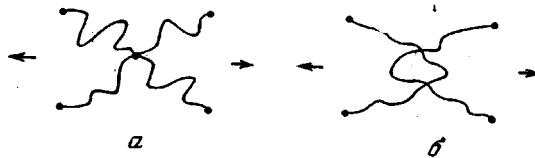
Перейдем к оценке с помощью полученных нами данных величины G . Из рис. 3, на котором представлена подынтегральная функция $\xi^2 P(\xi)$ видно, что величина G определяется главным образом вероятностью зацеплений при значениях ξ от 0,2 до 0,8. В этой области оценка является наиболее достоверной, так как на малых расстояниях имеется зависимость от способа замыкания контуров, а на больших расстояниях оценка $P(\xi)$ не может быть проведена с достаточной точностью. Таким образом, мы полу-

чаем значение $G=0,1$. Предварительные оценки показывают, что учет угловой зависимости едва ли приведет к изменению этой величины более чем в 2 раза.

Пользуясь формулой (3), получим для натурального каучука с $N_c=400$ [20] среднее число зацеплений активной цепи $n_e=2$. Подобная оценка является несколько завышенной из-за отказа от учета собственного объема цепи.

В заключение остановимся кратко на вопросе об эффективности зацепления в определении механических свойств полимерных сеток.

Ниже представлена схема модели механического растяжения.



Может показаться, что зацепление должно быть менее эффективно, чем химическая спивка, связывающая такие же цепи. Но как следует из рис. 2, функция $P(\xi)$ является более крутой, чем гауссова функция, и при движении зацепленных цепей доля разрешенных конформаций меняется более резко, чем при движении цепей, связанных химической спивкой. Следовательно, для движения зацепленных цепей надо приложить большую силу, т. е. при механической деформации более эффективной является не химическая спивка, а захваченное зацепление.

Авторы выражают благодарность А. В. Вологодскому за предоставленную возможность ознакомления с программой идентификации зацепления между кольцевыми макромолекулами и Т. М. Бирштейн за ценные замечания при обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. James H., Guth E. Simple Presentation of Network Theory of Rubber with a Discussion of other Theories.— *J. Polymer Sci.*, 1949, v. 4, № 1, p. 153.
2. Kraus G., Moczigemba G. A. Chain Entanglements and Elastic Behaviour of Polybutadiene Networks.— *J. Polymer Sci. A*, 1964, v. 2, N 1, p. 277.
3. Mark J. E., Sullivan J. L. Model Network of End-linked Polydimethylsiloxane Chains. I. Comparisons between Experimental and Theoretical Values of the Elastic Modulus and the Equilibrium Degree of Swelling.— *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 66, № 3, p. 1006.
4. Falender J. R., Yeh G. S. Y., Mark J. E. Model Elastomeric Networks Prepared by Selectively Crosslinking Polydimethylsiloxane Chains Having Known Amounts of Reactive Side Chains.— *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 70, № 11, 5324.
5. Liorente M. A., Mark J. E. Model Networks of End-linked Polydimethylsiloxane chains. IV. Elastomeric properties of the tetrafunctional Networks Prepared at Different Degrees of Dilution.— *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 71, № 2, p. 682.
6. Allen G., Egerton P. L., Walsh D. J. Model Polyurethane Networks.— *Polymer*, 1971, v. 17, № 1, p. 65.
7. Walsh D. J., Higgins J. S., Hall R. H. Elasticity of Urethane Networks.— *Polymer*, 1979, v. 20, № 8, p. 951.
8. Gordon M., Roberts K. R. Graph-like State of Matter: 12. Static and Dynamic Entanglements.— *Polymer*, 1979, v. 20, № 6, p. 681.
9. Dossin L. M., Graessley W. W. Rubber Elasticity of Well Characterized Polybutadiene Networks.— *Macromolecules*, 1979, v. 12, № 1, p. 123.
10. Dušek K., Prins W. Structure and Elasticity of Non-Crystalline Polymer Networks.— *Advances Polymer Sci.*, 1969, v. 6, № 1, p. 1.
11. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). М.: Наука, 1979, с. 139.
12. Bueche A. M. Theory of Rubber Elasticity.— *J. Polymer Sci.*, 1956, v. 19, p. 297.
13. Langley N. R. Elastically Effective Strand Density in Polymer Networks.— *Macromolecules*, 1968, v. 1, № 4, p. 348.
14. Graessley W. M., Pearson D. S. Stress-Strain Behaviour in Polymer Networks Containing Nonlocalized Junctions.— *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 66, № 8, p. 3363.

15. Вологодский А. В., Лукашин А. В., Франк-Каменецкий М. Д. Топологическое взаимодействие полимерных цепей.— Ж. эксперим. и теорет. физики, 1974, т. 67, № 5, с. 1875.
16. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, с. 212.
17. Torres G. On the Alexander Polynomial.— Ann. Math., 1953, v. 57, № 1, p. 57.
18. Вологодский А. В., Лукашин А. В., Франк-Каменецкий М. Д., Аншелевич В. В. Проблема узлов в статистической механике полимерных цепей.— Ж. эксперим. и теорет. физики, 1974, т. 66, № 6, с. 2153.
19. Saito N., Chen Y. Statistics of a Random Coil Chain in the Presence of a Point (two-dimensional case) or Line (three-dimensional Case) Obstacle.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, № 7, p. 3701.
20. Flory P. Statistical Thermodynamics of Random Networks.— Proc. Roy. Soc. London, 1976, v. A351, № 1666, p. 351.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15.VII.1980

**ON THE EVALUATION OF THE NUMBER OF PHYSICAL
ENTANGLEMENTS IN POLYMER NETWORKS**

Yelyashhevich A. M., Grudskii Ya. L.

S u m m a r y

The method of the identification of physical entanglements between active chains of polymer networks simulated in mathematical experiment is proposed. The number of physical entanglements in polymer network is evaluated. The importance of the conception about the essential contribution of physical entanglements into mechanical properties of networks is emphasized.