

**ОСОБЕННОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ФОРМУЛИРОВКИ
ПОТЕНЦИАЛА СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПОЛИМЕРА,
НАБУХШЕГО В ПЛАСТИФИКАТОРЕ**

Свистков А. Л.

Расчеты конструкций на основе пластифицированных полимерных материалов невозможны без точного описания их свойств. Они однозначно определяются потенциалом свободной энергии набухшего полимера. В настоящей работе рассмотрены особенности его математической формулировки и обсуждены классы экспериментов, необходимые для получения потенциала свободной энергии набухшего полимера.

Поясним некоторые термины и обозначения, применяемые ниже. Натуральным названо состояние материала, в котором все компоненты тензора напряжений равны нулю и пластификатор равномерно распределен по объему полимера. Одно натуральное отсчетное состояние отличается от другого только количеством содержащегося в нем пластификатора. Для оценки его использовано понятие объемной доли φ . В рассмотрение введена экспериментально измеряемая функция $\chi = \chi(\varphi)$, имеющая физический смысл отношения объема полимера V_0 без пластификатора в момент начала набухания к объему набухшего полимера V

$$\chi(\varphi) = \frac{V_0}{V(\varphi)} \quad (1)$$

В обоих случаях взяты ненагруженные состояния (в которых все компоненты тензора напряжений равны нулю). Символы $I_1, I_2, I_3, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ применены для обозначения инвариантов меры деформации и главных удлинений

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2, \quad I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2, \quad I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2$$

Напряжения σ_i в материале слагаются из напряжений в его компонентах (полимере и пластификаторе). Связь их с плотностью свободной энергии получена в рамках теории смеси взаимопроникающих континуумов [1–3]. Рассматривая отсчетную конфигурацию [4], нетрудно установить ее вид в главных осиях

$$\sigma_i = \frac{2}{\sqrt{I_3}} \left\{ I_3 \frac{\partial \varphi}{\partial I_3} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial I_1} + I_1 \frac{\partial \varphi}{\partial I_2} \right) \lambda_i^2 - \frac{\partial \varphi}{\partial I_2} \lambda_i^4 \right\}, \quad (2)$$

где φ – энергия, отнесенная к объему материала в начальный момент времени.

Покажем, что использование инвариантов

$$\Gamma_1 = \frac{I_1}{I_3^{1/3}} - 3, \quad \Gamma_2 = \frac{I_2}{I_3^{2/3}} - 3, \quad \Gamma_3 = \frac{\chi(\varphi)}{\chi(\varphi_0)} \sqrt{I_3} - 1 \quad (3)$$

в формулировке математической записи потенциала свободной энергии и представление ее в виде

$$\varphi = \chi(\varphi_0) F(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \varphi) \quad (4)$$

автоматически позволяет удовлетворить требованию независимости свойств полимера от выбора отсчетного состояния. φ_0 – объемная доля пластификатора в начальный момент времени. Обосновать это утверждение можно с помощью следующей проверки. Вначале в качестве отсчетного выберем ненагруженное состояние полимера, в котором не содержится пластификатор. После этого рассмотрим любое другое натуральное состояние в ка-

честве отсчетного и обнаружим, что вычисляемые свойства получаются точно такие же, как и в выбранном вначале эталонном описании. Инварианты и главные удлинения, записанные в эталонной конфигурации, будем отмечать индексом «нуль».

При всестороннем растяжении или сжатии материала, а также при набухании его в пластификаторе $\lambda_1^0 = \lambda_2^0 = \lambda_3^0 = \lambda$. Следовательно, $\Gamma_1^0 = \Gamma_2^0 = 0$. Переменные Γ_1^0 и Γ_2^0 выступают в качестве параметров, позволяющих фиксировать изменения формы, и не чувствительны к другим процессам. Физическим смыслом инварианта I_3^0 является отношение квадратов объемов V_1 и V_0 в текущий и начальный моменты времени

$$I_3^0 = \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^2 \quad (5)$$

Согласно определению функции $\chi(\phi)$, при поглощении растворителя

$$\sqrt{I_3^0} = 1/\chi(\phi), \quad \chi(\phi=0) = 1$$

Следовательно, $\Gamma_3^0 = 0$. Параметр Γ_3^0 фиксирует объемные изменения от действия всесторонних растягивающих или сжимающих напряжений и не чувствителен к процессам набухания полимера в пластификаторе.

Рассмотрим, как связаны переменные $\Gamma_1^0, \Gamma_2^0, \Gamma_3^0$ с переменными $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ в произвольной натуральной отсчетной конфигурации. Пусть в начальный момент времени в полимере содержится пластификатор, объемная доля которого равна ϕ_0 . Чтобы перевести материал из эталонного в рассматриваемое отсчетное состояние, необходимо дать ему набухнуть в пластификаторе до момента, когда его объемная доля станет равна значению ϕ_0 . Главные удлинения относительно рассматриваемого λ_i и эталонного λ_i^0 состояний связаны друг с другом зависимостью

$$\lambda_i = \alpha \lambda_i^0, \quad (6)$$

где α — некоторая константа. Между инвариантами I_1, I_2, I_3 и I_1^0, I_2^0, I_3^0 справедлива связь

$$I_1 = \alpha^2 I_1^0, \quad I_2 = \alpha^4 I_2^0, \quad I_3 = \alpha^6 I_3^0 \quad (7)$$

На основании утверждений (1) и (5) приходим к выводу $\alpha^3 = \chi(\phi_0)$.

Поскольку параметры $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ выражаются через инварианты I_1, I_2, I_3 по формулам (3), выполняются тождества

$$\Gamma_1 = \Gamma_1^0, \quad \Gamma_2 = \Gamma_2^0, \quad \Gamma_3 = \Gamma_3^0 \quad (8)$$

Физический смысл переменных $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ совпадает с физическим смыслом $\Gamma_1^0, \Gamma_2^0, \Gamma_3^0$. Они не чувствительны к процессам набухания полимера в пластификаторе.

Тензор напряжений, записанный в эталонной и произвольной натуральной отсчетной конфигурациях, имеет один и тот же вид

$$\begin{aligned} \sigma_i &= \frac{2\chi(\phi)}{(\Gamma_3^0 + 1)} \left\{ -\frac{1}{3} (\Gamma_1^0 + 3) \frac{\partial F}{\partial \Gamma_1^0} - \frac{2}{3} (\Gamma_2^0 + 3) \frac{\partial F}{\partial \Gamma_2^0} + \right. \\ &+ \frac{1}{2} (\Gamma_3^0 + 1) \frac{\partial F}{\partial \Gamma_3^0} + \left[\frac{\partial F}{\partial \Gamma_1^0} + (\Gamma_1^0 + 3) \frac{\partial F}{\partial \Gamma_2^0} \right] \left(\frac{\lambda_i^0}{I_3^{0/4}} \right)^2 - \frac{\partial F}{\partial \Gamma_2^0} \left(\frac{\lambda_i^0}{I_3^{0/4}} \right)^4 \left. \right\} \\ \sigma_i &= \frac{2\chi(\phi)}{(\Gamma_3 + 1)} \left\{ -\frac{1}{3} (\Gamma_1 + 3) \frac{\partial F}{\partial \Gamma_1} - \frac{2}{3} (\Gamma_2 + 3) \frac{\partial F}{\partial \Gamma_2} + \right. \\ &+ \frac{1}{2} (\Gamma_3 + 1) \frac{\partial F}{\partial \Gamma_3} + \left[\frac{\partial F}{\partial \Gamma_1} + (\Gamma_1 + 3) \frac{\partial F}{\partial \Gamma_2} \right] \left(\frac{\lambda_i}{I_3^{1/4}} \right)^2 - \frac{\partial F}{\partial \Gamma_2} \left(\frac{\lambda_i}{I_3^{1/4}} \right)^4 \left. \right\} \end{aligned}$$

Согласно равенствам (6) и (7),

$$\lambda_i / I_3^{1/4} \equiv \lambda_i^0 / I_3^{0/4} \quad (9)$$

На основании тождеств (8) и (9) приходим к выводу о независимости упругих свойств набухшего полимера от выбора отсчетного состояния при использовании выражения (4) для описания плотности свободной энергии $\sigma_i^0 = \sigma_i$.

Химический потенциал пластификатора μ вычисляется как производная от плотности энергии по количеству его молей n , приходящихся на единицу объема в отсчетной конфигурации

$$\mu = \partial \varrho / \partial n \quad (10)$$

В эталонной и произвольной системах отсчета он имеет вид

$$\begin{aligned} \mu_0 &= -V_{\text{пл}} \chi(\varphi)^2 \left[\frac{\partial \chi(\varphi)}{\partial \varphi} \right]^{-1} \left\{ \frac{\partial}{\partial \varphi} F(\Gamma_1^0, \Gamma_2^0, \Gamma_3^0, \varphi) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{(\Gamma_3^0 + 1)}{\chi(\varphi)} \frac{\partial \chi(\varphi)}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial \Gamma_3^0} F(\Gamma_1^0, \Gamma_2^0, \Gamma_3^0, \varphi) \right\} \\ \mu &= -V_{\text{пл}} \chi(\varphi)^2 \left[\frac{\partial \chi(\varphi)}{\partial \varphi} \right]^{-1} \left\{ \frac{\partial}{\partial \varphi} F(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \varphi) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{(\Gamma_3 + 1)}{\chi(\varphi)} \frac{\partial \chi(\varphi)}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial \Gamma_3} F(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \varphi) \right\} \end{aligned}$$

В формулах учтена связь между параметрами n и φ

$$n = \frac{1}{V_{\text{пл}}} \frac{\chi(\varphi_0)}{\chi(\varphi)} [1 - \chi(\varphi)]$$

($V_{\text{пл}}$ — объем 1 моля чистого пластификатора). Как и в рассматриваемом выше случае, тождества (8) приводят нас к заключению о независимости сорбционных свойств материала от выбора отсчетного состояния $\mu_0 = \mu$.

Необходимо отметить, что плотность свободной энергии определяется только с точностью до функции $\varrho_{\text{см}} = \varrho_{\text{см}}(\varphi)$ из решения уравнения (2). Она представима в виде суммы двух слагаемых

$$\varrho = \varrho_{\text{упр}}(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, C_1, \dots, C_m) + \varrho_{\text{см}}(\varphi) \quad (11)$$

Первое $\varrho_{\text{упр}}$ — является функцией инвариантов $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ и упругих параметров C_1, \dots, C_m , которые в свою очередь выражаются через φ

$$C_k = C_k(\varphi), \quad k = 1, \dots, m$$

Слагаемое $\varrho_{\text{упр}}$ имеет физический смысл энергии упругих деформаций, а параметры C_1, \dots, C_m — упругих модулей. Они зависят от количества содержащегося в полимере пластификатора. Напряжения σ_i получаются из экспериментов на механическое нагружение (всестороннее сжатие, одностороннее растяжение и т. д.). По ним находится энергия $\varrho_{\text{упр}}$ как решение уравнения (2). Чтобы оно было однозначным и сохранялся физический смысл выражения $\varrho_{\text{упр}}$, необходимо потребовать обращения его в нуль при описании состояния ненагруженного полимера для любого значения φ

$$\varrho_{\text{упр}}(\Gamma_1 = 0, \Gamma_2 = 0, \Gamma_3 = 0, C_1, \dots, C_m) = 0 \quad (12)$$

Второе слагаемое в равенстве (11) имеет физический смысл энергии набухания. Оно находится из экспериментов по набуханию образца, к которому не приложены внешние силы. Химический потенциал пластификатора в соответствии с выражением (10) также представляется в виде суммы двух слагаемых

$$\mu = \mu_{\text{упр}}(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, C_1, \dots, C_m) + \mu_{\text{см}}(\varphi)$$

$$\mu_{\text{упр}} = \frac{\partial \varrho_{\text{упр}}}{\partial n}, \quad \mu_{\text{см}} = \frac{\partial \varrho_{\text{см}}}{\partial n}$$

Из условия (12) автоматически следует равенство нулю первого из них в ненагруженном состоянии

$$\mu_{y_{np}}(\Gamma_1=0, \Gamma_2=0, \Gamma_3=0, C_1, \dots, C_m)=0$$

Сказанное выше позволяет сделать следующие заключения. Для описания свойств набухшего полимера целесообразно использовать выражение (4), в котором инварианты Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 задаются формулами (3). В этом случае автоматически удовлетворяется требование независимости вычисляемых свойств от выбора натуральной отсчетной конфигурации. Математические выкладки подтверждают постулат о представимости свободной энергии набухшего полимера в виде суммы энергии упругого деформирования и энергии набухания (уравнения (11) и (12)). Для их определения достаточно проведения опытов на механическое нагружение (замер связи между напряжениями и деформациями) и опытов по измерению химического потенциала пластификатора в ненагруженном полимере. Нет необходимости проводить эксперименты по измерению химического потенциала в материале, находящемся в условиях сложнонапряженного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Crochet M. J., Naghdi P. M. Internat. J. Engng Sci., 1966, v. 4, № 4, p. 383.
2. Green A. E., Naghdi P. M. Internat. J. Engng Sci., 1965, v. 3, № 2, p. 231.
3. Green A. E., Steel T. R. Internat. J. Engng Sci., 1966, v. 4, № 4, p. 483.
4. Свистков А. Л. В кн.: Деформирование и разрушение композитов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985, с. 18.

Институт механики сплошных сред
УНЦ АН СССР

Поступила в редакцию:
10.IX.1985

УДК 541.64:532.72

ВЛИЯНИЕ ГОМОПОЛИМЕРА НА УСТОЙЧИВОСТЬ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Никонорова Н. И., Бакеев Н. Ф.

Поведение молекул блок-сополимеров вследствие их дифильного строения во многом напоминает свойства низкомолекулярных ПАВ. При определенном соотношении лиофильного и лиофобного блоков в селективных растворителях происходит образование термодинамически равновесных мицелл, ядро которых составляют нерастворимые блоки, а оболочка образована цепями растворимого блока. Однако мицеллы блок-сополимеров проявляют ряд специфических свойств, которые нельзя предсказать по аналогии с низкомолекулярными ПАВ, поскольку они обусловлены полимерной природой сополимера [1, 2]. Дифильное строение блок-сополимеров обусловливает их широкое практическое использование как в качестве стабилизаторов полимерных дисперсий, так и в качестве эмульгаторов двух несмешивающихся жидкостей или полимеров [3–6]. Для регулирования процессов стабилизации и солюбилизации необходимо знание определенных характеристик мицелл и возможностей их варьирования.

Цель настоящей работы – выяснение границ устойчивости мицеллярных растворов бутадиен-стирольных блок-сополимеров в присутствии гомополимера, который в данном растворителе не способен самостоятельно растворяться, и факторов, влияющих на устойчивость смешанных мицелл.