

3. Simionescu C. J., Percec V. // Progr. Polymer Sci. 1982. V. 8. P. 133.
4. Terlemezyan L., Mihailov M. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. B. 3. № 9. S. 613.
5. Galtier M., Charbonnel M., Montaner A. and Ribet J. L. // Polymer. 1984. V. 25. № 9. P. 1253.
6. Wegner G. // Makromolek. Chem. 1981. B. 182. № 4. S. 155.
7. Enkelmann V., Lieser G., Monkenbusch M., Muller W., Wegner G. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1981. V. 77. № 1. P. 111.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
9. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. // Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 237.
10. Хаслам Дж., Виллис Г. А. // Идентификация и анализ полимеров. М., 1971. С. 44.
11. Кренцель Л. Б. Дис ... канд. хим. наук. М.: ИИХС АН СССР, 1971. С. 82.
12. Бози Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М., 1977.
13. Aldissi M. // Synthetic Metals. 1984. № 9. P. 131.
14. White C., Brant P., Elert M. // J. Phys. 1983. V. 44. № 6. P. с3-443.
15. Panoporg Ф. И., Ильинская А. А. Лабораторные методы получения газов. М., 1973. С. 363.
16. Gibson H. W., Weagley R. J., Prest W. M., Mouher R., Kaplan S. // J. Phys. 1983. V. 44. № 6. P. 123.

Армянский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института химических реагентов и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию
29.X.1986

УДК 541.64:539.3

РАВНОВЕСНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ УЗЛОВ И НАБУХАНИЕ ДЕФОРМИРОВАННОГО СЕТЧАТОГО ЭЛАСТОМЕРА

Соловьев М. Е., Ивашковская Т. К., Раухваргер А. Б.,
Иржак В. И.

Концентрация узлов в сетчатом эластомере является одной из важнейших характеристик, определяющих его механические свойства. Ранее [1] был рассмотрен вопрос о равновесном значении концентрации поперечных связей и показано, что оно определяется температурой и деформацией. Следствием этого факта является немонотонный характер зависимости равновесного напряжения в нагруженном сетчатом эластомере от деформации; существование критического значения температуры и деформации, при которых эластомер теряет способность уравновешивать приложенную внешнюю нагрузку. Качественно эти выводы согласуются с зависимостями, наблюдаемыми при исследовании методом масс-спектрометрического термодеформационного анализа термораспада химических связей в деформированных вулканизатах [2, 3].

Цель настоящей работы — исследование влияния набухания сетки в низкомолекулярном растворителе на равновесную концентрацию узлов.

Рассмотрим систему с заданным числом межмолекулярных связей. Состояние системы характеризуется распределением вероятностей w_N . При этом средние значения числа связей, полной энергии связей определяются как

$$\bar{N} = \sum_N N w_N, \quad \bar{E} = - \sum_N E_0 N w_N, \quad (1)$$

где N — количество межмолекулярных связей, E_0 — энергия разрушения связи.

Предположим, что полимер имеет первоначальный объем V_0 и изотропно набух до объема V , так, что объемная доля полимера определяется как $v_2 = V_0/V$. После набухания полимер подвергается одноосной деформации λ .

Переменная часть энтропии набухшего деформированного полимера будет состоять из энтропии смешения полимера с растворителем и энтропии деформации. Кроме того, флуктуации числа связей приводят к увеличению неопределенности системы. С учетом того, что связи представляют собой определенные молекулярные образования, которые характеризуются собственной энтропией, запишем энтропию набухшего деформированного полимера для тетраэдрической сетки

$$S = \sum_N S_N w_N - k \sum_N w_N \ln w_N - \sum_N S_0 N w_N$$

$$S_N = -k(n_1 \ln(1-v_2) + \chi n_1 v_2) - kN \left(\frac{\lambda^2}{v_2^{2/3}} + \frac{2}{\lambda v_2^{2/3}} - 3 + \ln v_2 \right),$$

где S_0 — энтропия связи, n_1 — число молекул растворителя, v_2 — объемная

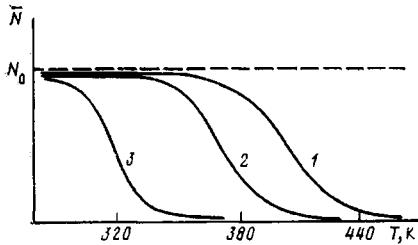


Рис. 1

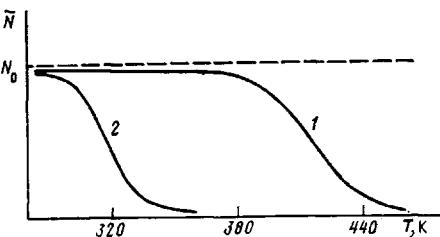


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость среднего числа межмолекулярных связей от температуры при $v_2=0,7$ (1); $0,5$ (2) и $0,3$ (3); $\lambda=2$. Здесь и на рис. 2–4 $E_0=50$ кДж/моль, $S_0=100$ Дж/моль·град

Рис. 2. Зависимость среднего числа межмолекулярных связей от температуры при $\lambda=1$ (1) и 2 (2); $v_2=0,3$

доля полимера в набухшем образце, χ — параметр взаимодействия полимер — растворитель, λ — степень деформации набухшего полимера.

Максимуму этой величины при выполнении условия (1) соответствует распределение вероятностей

$$w_N = \frac{1}{J} \exp \left\{ \frac{S_N}{k} + \frac{E_0 N - TS_0 N}{kT} \right\}$$

Здесь статистическая сумма $J = \sum_N \exp \left\{ \frac{S_N}{k} + \frac{E_0 N - TS_0 N}{kT} \right\}$.

Статистическая сумма сводится к сумме геометрической прогрессии. Полагая, что существует максимальное число межмолекулярных связей N_0 , получим

$$J = v_1^{-n_1} e^{-\chi n_1 v_2} \times \\ \times \frac{1 - v_2^{-(N_0+1)} \exp \left\{ -(N_0+1) \left(\frac{\lambda^2}{v_2^{2/3}} + \frac{2}{\lambda v_2^{2/3}} - 3 - \frac{E_0 - TS_0}{kT} \right) \right\}}{1 - v_2^{-1} \exp \left\{ - \left(\frac{\lambda^2}{v_2^{2/3}} + \frac{2}{\lambda v_2^{2/3}} - 3 - \frac{E_0 - TS_0}{kT} \right) \right\}}$$

Тогда свободная энергия системы примет вид

$$F = -kT \left\{ -n_1 \ln v_1 - \chi n_1 v_2 + \right.$$

$$+ \ln \frac{1 - v_2^{-(N_0+1)} \exp \left\{ - (N_0 + 1) \left(\frac{\lambda^2}{v_2^{2/3}} + \frac{2}{\lambda v_2^{2/3}} - 3 - \frac{E_0 - TS_0}{kT} \right) \right\}}{1 - v_2^{-1} \exp \left\{ - \left(\frac{\lambda^2}{v_2^{2/3}} + \frac{2}{\lambda v_2^{2/3}} - 3 - \frac{E_0 - TS_0}{kT} \right) \right\}} \quad (2)$$

Вычисление среднего значения числа связей приводит к уравнению

$$\bar{N} = - \frac{N_0 + 1}{v_2^{(N_0+1)} e^{(N_0+1)x} - 1} + \frac{1}{v_2 e^x - 1}, \quad (3)$$

$$\text{где } x = \frac{\lambda^2}{v_2^{2/3}} + \frac{2}{\lambda v_2^{2/3}} - 3 - \frac{E_0 - TS_0}{kT}.$$

Исследование этого уравнения показывает, что, как и в случае деформации ненабухшего сетчатого полимера, существуют критические

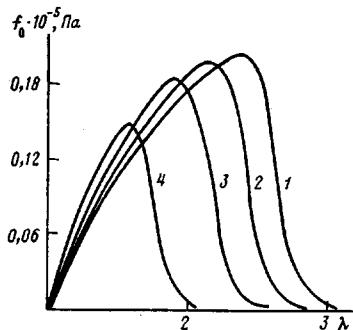


Рис. 3

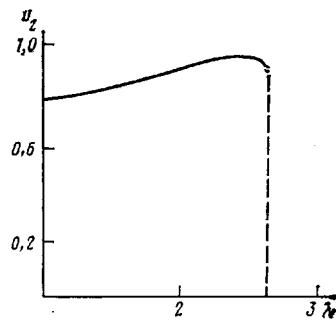


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость напряжения набухшего сетчатого эластомера от деформации при $v_2=0,9$ (1); 0,7 (2); 0,5 (3) и 0,3 (4). Здесь и на рис. 4 $N_0/V_0=10^{19}$ см⁻³; 350 K

Рис. 4. Зависимость равновесной объемной доли полимера в набухшем геле от деформации

значения температуры и степени деформации, при достижении которых происходит разрушение межмолекулярных связей. На рис. 4 приведены графики зависимости среднего числа связей от температуры при разных степенях набухания. Видно, что чем больше степень набухания полимера, тем ниже температура начала интенсивного разрушения узлов. Для недеформированного полимера аналогичная зависимость температуры плавления геля от концентрации растворителя наблюдалась экспериментально в работе [4].

При заданной объемной доле полимера с ростом степени деформации температура разрушения связей уменьшается (рис. 2).

Дифференцируя свободную энергию по длине деформированного набухшего полимера и поделив полученное выражение на площадь попечного сечения ненабухшего недеформированного полимера, получим выражение для условного напряжения

$$f_0 = \frac{2\bar{N}kT}{V_0 v_2^{1/3}} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

На рис. 3 показаны графики зависимости напряжения f_0 от деформации при разной степени набухания. Как и в случае деформации ненабухшего полимера, кривая $f_0(\lambda)$ резко меняет наклон при критических значениях λ . Причем, чем больше степень набухания полимера, тем меньше критическое значение степени деформации и напряжение, уравновешивающее критическую нагрузку.

Таким образом, набухание сетки в низкомолекулярном растворителе снижает критическую температуру и деформацию начала интенсивного разрушения узлов. Этот результат согласуется с экспериментальными данными работы [5], в которой методом термодеформационного анализа показано снижение температуры и деформации начала интенсивного распада спицтого эластомера при введении пластификатора.

Рассмотрим теперь, как зависит равновесная объемная доля полимера в набухшем геле от деформации. Для этого продифференцируем уравнением (2) по числу молекул растворителя и приравняем полученное выражение к нулю. Получим выражение, представляющее собой аналог известного уравнения Флори – Ренера [6] для рассматриваемого случая

$$\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2 + \frac{\bar{N}V_1}{N_A V_0} \left[\frac{2}{3} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) v_2^{1/3} - v_2 \right] = 0, \quad (4)$$

где V_1 – мольный объем растворителя.

Отличие этого выражения от уравнения Флори – Ренера состоит в том, что из-за статистических флюктуаций числа связей здесь вместо числа цепей стоит среднее число связей, определяемое из соотношения (3). Кроме того, появился дополнительный множитель при $v_2^{1/3}$, учитывающий деформацию набухшего полимера. Таким образом, уравнение (4) отражает изменение равновесной степени набухания сетки при изменении степени сшивания под влиянием деформации и температуры.

Исследование этого уравнения показывает, что с ростом деформации равновесная объемная доля полимера сначала медленно растет, а затем при некотором значении деформации резко убывает до нуля (рис. 4). Это, очевидно, происходит потому, что пока деформация не достигла критического значения, среднее число связей остается близким к максимальному и, вследствие уменьшения конформационной энтропии цепей полимер как бы «выталкивает» избыток растворителя. При критическом значении деформации межмолекулярные связи интенсивно разрушаются, в результате чего резко уменьшается v_2 , т. е. полимер должен полностью перейти в растворенное состояние. Однако практически однородной деформации макроскопического образца достичь невозможно. Поэтому в реальной ситуации данное явление будет приводить к разрушению сетки в локальных областях, деформация которых достигает критического значения, и далее к разрушению образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьев М. Е., Раухваргер А. Б., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 106.
2. Соколовский А. А., Ухова Е. М., Бандурин В. А., Кузьминский А. С. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 2. С. 142.
3. Соколовский А. А., Ухова Е. М. // Каучук и резина. 1984. № 4. С. 12.
4. Haas H. C., Moreau R. D., Schuler N. W. // J. Polymer Sci. A. 1967. V. 2. № 5. P. 915.
5. Соколовский А. А., Ухова Е. М. // Каучук и резина. 1984. № 10. С. 10.
6. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. 640 p.

Ярославский политехнический
институт
Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
3.XI.1986