

2. Котов Б. В., Гордина Т. А., Войцехов В. С., Колников О. В., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 614.
3. Виноградова С. В., Коршак В. В., Выгодский Я. С. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 4. С. 809.
4. Пебалк Д. В., Спасибин Ю. Л., Котов Б. В., Выгодский Я. С., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242. № 3. С. 625.
5. Кампар В. Э., Нейланд О. Я. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 6. С. 945.
6. Ledwith A., Landman U. // Macromolecules. 1976. Т. 9. № 4. С. 833.
7. Гурвич Л. В., Каракеев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потапов В. К., Ходеев Ю. С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., 1974.
8. Tazuke S., Nagahara H. Makromolek. Chem. 1980. В. 181. № 10. S. 2217.
9. Pearson J. M., Turner S. R., Ledwith A. // Molecular Association/Ed. by R. Foster. L.-N. Y. 1979. V. 2. P. 79.
10. Барлгроп Дж., Коул Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М., 1978. С. 132.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
2.VI.1986

УДК 541.64 : 539.199

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЦЕПЕЙ СЕТКИ ПО ДЛИНАМ ПРИ РАВНОВЕСНОМ И НЕРАВНОВЕСНОМ СПИВАНИИ

Соловьев М. Е., Раухваргер А. Б., Иржак В. И.

Теоретическое изучение процессов спивания макромолекул в течение длительного времени вызывает интерес исследователей [1–3]. Наиболее плодотворные результаты получены путем непосредственного моделирования процесса спивания на ЭВМ методом Монте-Карло. Здесь можно выделить такие аспекты проблемы, как оценка размеров спищего полимерного клубка [3], изучение кинетики реакции спивания [4], определение вкладов различных типов спищих структур при разных режимах спивания [5]. Вместе с тем представляло интерес теоретически оценить влияние степени равновесности процесса спивания на распределение по длиnam активных цепей и свободных концов макромолекул.

Распределение цепей эластомерной сетки по длинам в значительной степени определяет как деформационные свойства вулканизатов, так и предельные характеристики, такие как прочность и долговечность. Экспериментальные факты свидетельствуют о том, что распределение цепей по длинам в первую очередь определяется механизмом и условиями процесса спивания [6, 7].

Если спивание происходит достаточно быстро, то конформационные свойства цепей практически не должны влиять на вероятность образования узлов. Такой процесс образования сетки будем называть неравновесным. Однако если спивание протекает в условиях, близких к равновесным, то реализация различных конформационных состояний цепи будет приводить к тому, что вероятность образования узлов будет зависеть от длины участков цепей между узлами.

Рассмотрим полимерную молекулу, состоящую из J -свободносочлененных сегментов, которая в процессе вулканизации спивается N узлами. Будем считать, что узлы образуются в точках соединения сегментов. Если считать, что узлы образуются по закону случая и конформационная энтропия цепи не влияет на вероятность образования узлов, то придем к экспоненциальному распределению цепей по длинам [6].

Учтем теперь возможность реализации различных состояний цепи при спивании. Для цепи с двумя закрепленными концами, пользуясь гауссо-

вой моделью, легко получить [8] выражение для зависимости энтропии от контурной длины (количество сегментов) при расстоянии между концами, соответствующем ненапряженной сетке

$$S^{(2)} = -\frac{3}{2} k \ln x, \quad (1)$$

где x — число сегментов цепи.

Для молекул с одним закрепленным концом наиболее вероятному расстоянию между концами соответствует энтропия

$$S^{(1)} = -\frac{1}{2} k \ln x \quad (2)$$

Молекула, закрепленная N узлами, состоит из $N-1$ цепей с двумя закрепленными концами и двух цепей с одним закрепленным концом. Тогда выражение для конформационной энтропии молекулы имеет вид

$$\frac{S_k}{k} = -\frac{1}{2} (\ln x_0 + \ln x_N) - \frac{3}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \ln x_i, \quad (3)$$

где x_i — число сегментов i -й цепи.

При этом задано суммарное число сегментов молекулы

$$\sum_{i=0}^N x_i = J \quad (4)$$

Максимизируя выражение (3) при условии (4), получим наиболее вероятные значения длин цепей

$$y_i = y = \frac{\frac{3}{2} J}{1 + \frac{3}{2} (N-1)}, \quad i = 1, 2, \dots, N-1 \quad (5)$$

$$y_N = y_0 = \frac{\frac{1}{2} J}{1 + \frac{3}{2} (N-1)} \quad (6)$$

Суммарная энтропия молекулы состоит из усредненной по флуктуациям конформационной энтропии и энтропии распределения длин каждой цепи. Однако необходимо учесть, что при быстрой вулканизации не все возможные конформации успевают реализоваться с достаточной частотой. Этот эффект можно описать введением эффективной степени равновесности процесса вулканизации g так, что в выражение для суммарной энтропии будет входить не S_k , вычисляемая согласно формуле (3), а величина $g S_k$, равная части энтропии, успевающей реализоваться в течение процесса вулканизации. При этом фактор g будет зависеть от времени и определяться также релаксационными свойствами цепей. В простейшем случае эту зависимость можно отразить в виде

$$g = 1 - \sum_j B_j e^{-t/\tau_j}, \quad \sum_j B_j = 1,$$

где τ_j — времена релаксации; $g=0$ для бесконечно быстрого процесса спшивания и $g=1$ для абсолютно равновесного процесса.

Полная энтропия молекулы будет иметь вид

$$S = -k \int_1^\infty w \ln w d^{N+1}x + g \int_1^\infty w S_K d^{N+1}x, \quad (7)$$

где $w = w(x_0, x_1, \dots, x_N)$ — распределение вероятностей длины каждой цепи.

При описании неравновесного процесса будем использовать гипотезу о существовании локального равновесия [9]. В этом случае следует максимизировать выражение (7) при дополнительном условии (4). Максимуму соответствует распределение

$$w = \frac{1}{z} e^{gS_K} \delta \left(J - \sum_{i=0}^N x_i \right), \quad (8)$$

где

$$z = \int_1^\infty e^{gS_K} \delta \left(J - \sum_{i=0}^N x_i \right) d^{N+1}x \quad (9)$$

Все длины внутренних цепей входят в выражения (8) и (9) симметрично. Это же наблюдается и для свободных концов.

Для вычисления распределения по длинам произвольной цепи необходимо проинтегрировать выражение (8) по всем остальным длинам. В явном виде эту процедуру, как и вычисление статистической суммы (9), осуществить не удается. Можно, однако, найти приближенное более удобное распределение путем поиска максимума энтропии (7) на функциях заданного вида, который должен быть выбран наиболее простым и в то же время так, чтобы он отражал наиболее существенные особенности распределения. Как видно из выражения (8), наиболее вероятные значения длин цепей соответствуют максимуму конформационной энтропии при условии (4) и, следовательно, выражаются с помощью формул (5) и (6). Это свойство должно сохраняться во всех модельных распределениях. Будем искать наилучшее приближенное распределение на функциях вида

$$w(x_0, x_1, \dots, x_N) = w^{(1)}(x_0) w^{(1)}(x_N) \prod_{i=1}^{N-1} w^{(2)}(x_i), \quad (10)$$

где

$$w^{(1)}(x) = \frac{1}{z_1} e^{-v_1(x-y_0)^2} \quad (11)$$

$$w^{(2)}(x) = \frac{1}{z_2} e^{-v_2(x-y)^2} \quad (12)$$

$$z_1 = \int_1^\infty e^{-v_1(x-y_0)^2} dx \quad (13)$$

$$z_2 = \int_1^\infty e^{-v_2(x-y)^2} dx \quad (14)$$

(v_1, v_2 — константы, определяемые максимизацией выражения (7)). Ввиду независимости длин цепей в распределении (10) и симметрии распределения по всем внутренним цепям, а также свободным концам выражение (7) примет вид

$$S = (N-1)(g\overline{S^{(2)}} + S_x^{(2)}) + 2(g\overline{S^{(1)}} + S_x^{(2)}), \quad (15)$$

где

$$\overline{S^{(2)}} = \int_1^\infty S^{(2)} w^{(2)}(x) dx \quad (16)$$

$$\overline{S^{(1)}} = \int_1^\infty S^{(1)} w^{(1)}(x) dx \quad (17)$$

$$S_x^{(2)} = -k \int_1^\infty w^{(2)}(x) \ln w^{(2)}(x) dx$$

$$S_x^{(1)} = -k \int_1^\infty w^{(1)}(x) \ln w^{(1)}(x) dx$$

Дисперсии распределения длин внутренней цепи и свободного конца в соответствии с формулами (11) — (14) определяются выражениями

$$\sigma_1^2 = -\frac{1}{z_1} \frac{dz_1}{dv_1} \quad (18)$$

$$\sigma_2^2 = -\frac{1}{z_2} \frac{dz_2}{dv_2}, \quad (19)$$

а энтропии этих распределений

$$S_x^{(1)} = k (\ln z_1 + v_1 \sigma_1^2) \quad (20)$$

$$S_x^{(2)} = k (\ln z_2 + v_2 \sigma_2^2) \quad (21)$$

Вычисление интегралов (13) и (14) можно осуществить в явном виде через дополнительную функцию ошибок, однако получаемые при этом выражения громоздки и неудобны в обращении. Для реальных сеток $y \gg 1$, поэтому рациональнее приближенно вычислить статистические суммы, распространив область интегрирования на всю числовую ось $(-\infty, \infty)$. В этом случае имеем дело с обычным гауссовым распределением и в соответствии с формулами (18) — (21) получим

$$v_1 = \frac{1}{2\sigma_1^2}, \quad v_2 = \frac{1}{2\sigma_2^2}$$

$$S_x^{(1)} = k \ln \sigma_1 \quad (22)$$

$$S_x^{(2)} = k \ln \sigma_2 \quad (23)$$

(в выражениях (22), (23) опущена аддитивная константа). При вычислении интегралов (16), (17) такая процедура некорректна, так как функции $S^{(1)}$ и $S^{(2)}$, определяемые выражениями (1) и (2), теряют физический смысл при $x < 1$ и имеют особые точки $x=0$. Приближенную оценку этих интегралов можно получить, ограничиваясь линейной частью разложения $\ln x$ в окрестности максимума распределения. При этом с точностью до аддитивной константы получим

$$\overline{S^{(1)}} = -\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sigma_1}{y_0} \quad (24)$$

$$\overline{S^{(2)}} = -\frac{3}{2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sigma_2}{y} \quad (25)$$

Подставляя формулы (22) — (25) в выражение (15), получим величину полной энтропии молекулы через дисперсии длин внутренней цепи и

свободного конца

$$S = (N - 1) \ln \sigma_2 + 2 \ln \sigma_1 - g \left(\frac{3}{2} \frac{N - 1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sigma_2}{y} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sigma_1}{y_0} \right) \quad (26)$$

Максимуму (26) соответствуют значения дисперсий

$$\sigma_1 = \frac{1}{2} \sqrt{2\pi} \frac{y_0}{g}$$

$$\sigma_2 = \frac{3}{2} \sqrt{2\pi} \frac{y}{g}$$

Минимально возможные дисперсии определяются условием полного равновесия $g=1$

$$\begin{aligned} \sigma_{1 \text{ мин}} &= \frac{1}{2} \sqrt{2\pi} y_0 \\ \sigma_{2 \text{ мин}} &= \frac{3}{2} \sqrt{2\pi} y \end{aligned} \quad (27)$$

и в соответствии с формулами (5) и (6) они возрастают при увеличении длины молекулы и уменьшаются при увеличении количества узлов, приходящихся на одну молекулу.

Таким образом, дисперсии распределения внутренних цепей и свободных концов по длинам обратно пропорциональны степени равновесности процесса вулканизации. Этот вывод подтверждает ранее выдвинутую гипотезу о том, что при сшивании молекул, адсорбированных на поверхности твердых частиц вулканизующего агента, формируются сетки с более однородными по размеру активными цепями [7]. В этом случае сшивание происходит по вершинам петель адсорбированных макромолекул. Ввиду низкой энергии адсорбционных связей при температуре вулканизации процесс адсорбции будет близок к равновесному. Поэтому дисперсия распределения петель адсорбированных макромолекул будет близкой к определяемой формулой (27), т. е. сетка, сформированная в условиях адсорбционного равновесия, будет значительно более однородной, чем сетка, полученная при гомогенном сшивании.

В настоящей работе не учитывали флуктуации числа узлов и исходное распределение молекул по длинам. Эти факторы, однако, могут только увеличивать дисперсию и поэтому не могут нарушить качественный характер полученной закономерности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Edwards S. F., Freed K. F. // J. Phys. 1970. V. 3. P. 739, 750, 760.
2. Morawetz H. // Pure and Appl. Chem. 1974. V. 38. P. 267.
3. Бонецкая Н. К., Иржак В. И., Ельяшевич А. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 1. С. 140.
4. Романцова И. И., Ноа О. В., Таран Ю. А., Ельяшевич А. М., Готлиб Ю. Я., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2800.
5. Ельяшевич А. М., Саакян Л. Л. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 198.
6. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979. 248 с.
7. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М., 1978. С. 288.
8. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М., 1983. С. 391.
9. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М., 1971. С. 415.

Ярославский политехнический институт
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3.VI.1986