

С ростом концентрации ПЭА плечо слабосвязанных групп NH при 3420 см^{-1} сначала уменьшается по интенсивности, при 60 вес. % ОЭА оно практически не наблюдается. Основной максимум при этом смещается несколько в высокочастотную сторону. Дальнейшее повышение концентрации ОЭА приводит к уширению полосы валентных колебаний групп NH, полоса слабосвязанных групп становится при этом сравнимой по интенсивности с основным максимумом. Естественно, что повышение концентрации одного из компонентов на межфазной границе вызывает перераспределение в системе межмолекулярных взаимодействий, в частности сетки водородных связей. К тому же в спектрах МНПВО чистого ПУ полуширина и форма полос валентных колебаний групп C=O и NH также зависит от природы межфазной границы. На свободной поверхности значения полуширины полосы $\nu(\text{C=O})$ ниже на $\sim 10-12 \text{ см}^{-1}$, а плечо при 3420 см^{-1} более явно выражено, чем в спектрах, зарегистрированных со стороны границы раздела со стеклом. Эти отличия могут быть обусловлены изменением конформации и плотности упаковки макромолекул ПУ, а также перераспределением системы межмолекулярных взаимодействий.

Спектры ОЭА различаются мало, лишь в спектре свободной поверхности просматривается высокочастотное плечо при 1732 см^{-1} , которого нет в явном виде на границе раздела со стеклом.

Таким образом, при формировании наполненных взаимопроникающих сеток вблизи поверхности наполнителей образуются граничные слои с существенно отличной от объема системой межмолекулярных взаимодействий и составом композиции. Обогащение граничного слоя тем или другим компонентом смеси зависит от энергетических характеристик наполнителя и свободной поверхностной энергии компонентов системы. Максимальные различия в структуре граничных слоев, сформированных у наполнителей различной природы, проявляются в диапазоне составов, характеризующемся наибольшими положительными значениями свободной энергии смешения компонентов. Перераспределение системы межмолекулярных взаимодействий и состава реакционной смеси вблизи поверхности наполнителя должны оказать определяющее влияние на скорость отверждения компонентов и процесс микрофазового разделения смеси, что имеет важное значение в определении конечных свойств наполненных сеток.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенович Г. М., Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Тодосийчук Т. Т., Корнияка Н. А., Кривошеев Н. А., Высота С. А., Марченко А. В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2375.
2. Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М., Горбач Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 855.
3. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения М. 1970. 336 с.
4. Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М., Горбач Л. А., Скиба С. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 274
5. Липатов Ю. С., Григорьева О. П., Сергеева Л. М., Шилов В. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 335.
6. Липатов Ю. С. // Механика композитных материалов. 1983. № 5. С. 771.
7. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев. 1984. 344 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
29.IX.1986

УДК 541.64:539.199

УПРУГОСТЬ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ПРИ НАЛИЧИИ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО ПРЕПЯТСТВИЯ

Нечаев С. К., Хохлов А. Р.

Известно, что в сухих полимерных сетках отдельные субцепи (т. е. цепи между двумя соседними точками ветвления или сшивками), как правило, сильно перепутаны друг с другом. То обстоятельство, что реальные

субцепи при этом нефантомны, т. е. не могут проходить друг сквозь друга без разрыва цепи, приводят к существенным ограничениям на возможные конформации цепей, которые называются топологическими ограничениями. Именно с наличием топологических ограничений связаны известные экспериментальные отклонения от классической теории высокоэластичности полимерных сеток, так называемые поправки Муни – Ривлина [1].

В литературе известны две группы работ по влиянию топологических ограничений на высокоэластичность полимерных сеток. В работах Флори

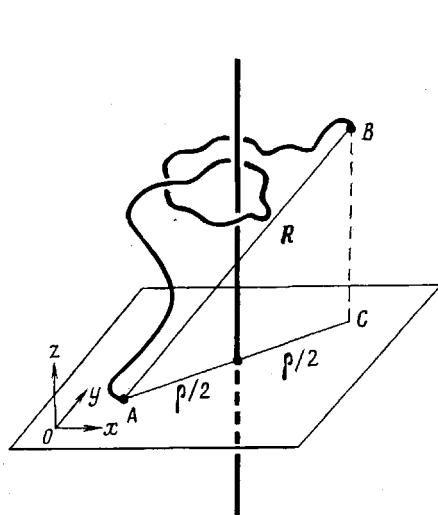


Рис. 1

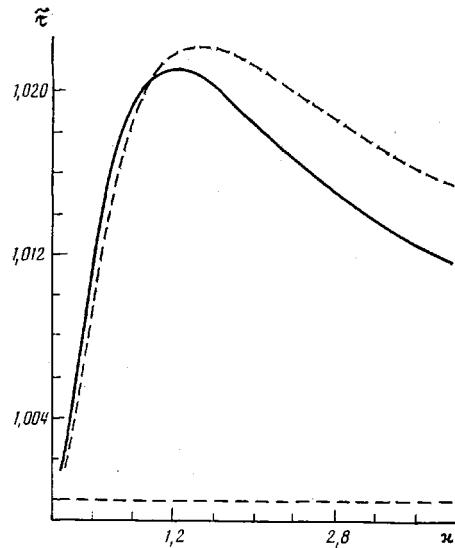


Рис. 2

Рис. 1. Субцепь сетки, топологически взаимодействующая с бесконечной нитью, проходящей через середину отрезка AB . ρ – длина проекции вектора R на плоскость, перпендикулярную нити

Рис. 2. Зависимости $\tilde{t}(x)$ в координатах Муни – Ривлина при $n=0$ (сплошная кривая) и 1 (штриховая)

с сотр. [2] предполагается, что такие ограничения влияют лишь на флюктуации узлов сетки, но не на конформации самих цепей между узлами. Такое предположение кажется нам малореалистичным. Во многих работах [1, 3, 4] описаны топологические ограничения с использованием разновидностей модели «полимерная цепь в трубке». Предположено, что наличие топологических ограничений приводит к тому, что субцепи сетки оказываются заключенными в эффективную «трубку» или в «решетку препятствий», которые создаются соседними субцепями. Наиболее серьезное возражение против использования такого подхода состоит в том, что трубка может существовать только при $N \gg N_e$ (N – число звеньев в субцепи, N_e – среднее число звеньев между соседними по цепи эффективными зацеплениями [5], для обычных гибкоцепных полимеров $N_e \sim 100-300$ [6]), тогда как для не слишком редко сшитых сеток более характерен случай $N \sim N_e$. Построение теории высокопластичности полимерных сеток при $N \sim N_e$ является, таким образом, весьма актуальной проблемой.

Очевидно, что вначале следует рассмотреть упругость сеток в том случае, когда на одну субцепь приходится ровно одно топологическое препятствие в виде бесконечной прямолинейной нити, которую субцепь не может пересекать при конформационных изменениях. Решение этой задачи и является целью настоящей работы.

Предположим, что каждая субцепь сетки, состоящая из N свободно-сочлененных сегментов длины b , находится вблизи бесконечной тонкой нити, проходящей через точку, делящую пополам отрезок, соединяющий концы субцепи (рис. 1). Пусть каждая субцепь взаимодействует только

с одной нитью и порядок зацепления n , субцепи за нить одинаков для всех субцепей сетки (конкретные расчеты приведены для $n=0$ и 1). Будем рассматривать одноосное растяжение — сжатие сетки вдоль оси $0x$; кратность растяжения $\lambda_x=\lambda$, при этом относительные деформации в поперечных направлениях $\lambda_y=\lambda_z=\lambda^{-1/2}$. Естественное предположение состоит в том, что нить и концы субцепей (точки расположения узлов сетки) деформируются аффинно вместе с образцом сетки. Для того чтобы принять во внимание различные возможные ориентации нити, предположим также, что нить может быть случайным образом ориентирована в пространстве вдоль осей $0x$, $0y$ или $0z$ (это предположение существенно упрощает вычисления по сравнению со случаем континуального набора ориентаций).

Конформационная статистика полимерной цепи вблизи препятствия в виде бесконечной прямолинейной нити была исчерпывающим образом изучена в работах [7–9]. В частности, в этих работах было показано, что вероятность $W_0(\mathbf{R}, \rho, N)$ того, что изображенная на рис. 1 полимерная цепь из N звеньев с радиус-вектором расстояния между концами \mathbf{R} проходит в топологическом смысле «по одну сторону» от нити, образуя с ней зацепление нулевого порядка, равна

$$W_0(\mathbf{R}, \rho, N) = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2\pi Nb^2} \right)^{N/2} \exp \left(-\frac{3\mathbf{R}^2}{2Nb^2} \right) \cdot \left\{ 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{d\xi}{1+\xi^2} \exp \left(-\frac{3\rho^2}{2Nb^2} \xi^2 \right) \right\}, \quad (1)$$

где ρ — длина проекции вектора \mathbf{R} на плоскость, перпендикулярную ните.

В теории высокоэластичности полимерных систем выражение (1) должно заменить обычное распределение вероятностей для вектора, соединяющего концы цепи

$$W(\mathbf{R}, N) = \left(\frac{3}{2\pi Nb^2} \right)^{N/2} \exp \left(-\frac{3\mathbf{R}^2}{2Nb^2} \right) \quad (2)$$

В остальном же классический вывод выражения для свободной энергии упругости сетки F [10, 11] остается неизменным. Поэтому имеем

$$F = vT \int d^3R \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 W_0(\mathbf{R}, \rho_i, N) \{ \ln W_0(\mathbf{R}', \rho'_i, N) - \ln W_0(\mathbf{R}, \rho_i, N) \}, \quad (3)$$

где T — температура; v — общее число субцепей в сетке; ρ_i — длина проекции вектора \mathbf{R} на плоскость, перпендикулярную ните, ориентированной в i -м направлении ($i=x, y, z$); величины со штрихами обозначают соответствующие векторы и длины отрезков после аффинной деформации ($\lambda_x=\lambda$, $\lambda_y=\lambda_z=\lambda^{-1/2}$); множитель $1/3$ и суммирование по i в формуле (3) связаны с тем, что нить может с равной вероятностью быть ориентирована вдоль осей $0x$, $0y$ и $0z$.

Формулы (1) и (3) полностью задают изменение свободной энергии полимерной сетки при ее одноосном растяжении — сжатии и, следовательно, зависимость напряжения

$$\tau = \frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial \lambda} \quad (4)$$

от относительной деформации λ (V — объем образца сетки). Эта зависимость в координатах Муни — Ривлина $\tilde{\tau} = \tau/\tau_0$, $\kappa = \lambda^{-1}$ (τ_0 — значение напряжения в классической теории, т. е. в отсутствии препятствия) представлена на рис. 2 (сплошная линия); штриховой линией показаны результаты, получающиеся, если предположить, что каждая субцепь сетки образует с препятствием зацепление порядка $n=1$. В этом случае в фор-

мule (3) следует сделать замену W_0 на W_1 ; вероятность $W_1(R, \rho, N)$ была рассчитана в работах [7–9]

$$W_1(R, \rho, N) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{3}{2Nb^2} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{3R^2}{2Nb^2} \right) \int_0^\infty \frac{d\xi}{1 + \xi^2} \times \\ \times \left\{ \exp \left(- \frac{3\rho^2}{2Nb^2} \cdot \sinh^2 \pi \xi \right) - \exp \left(- \frac{3\rho^2}{2Nb^2} \sinh^2 2\pi \xi \right) \right\} \quad (5)$$

Из представленных на рис. 2 результатов можно сделать следующие выводы. Во-первых, полученные зависимости в координатах Муни – Ривлина близки по характеру к кривым, которые следуют из результатов реальных экспериментов [1–4]: в интервале $0,4 < \kappa < 0,9$ зависимость $\tilde{\tau}(\kappa)$ практически прямолинейна; в области сжатия $\kappa > 1$ функция $\tilde{\tau}(\kappa)$ изменяется гораздо медленнее, чем в области растяжения $\kappa < 1$.

Подобная зависимость $\tilde{\tau}(\kappa)$ получается и тогда, когда в расчете на субцепь приходится много препятствий [4]. Это, по-видимому, свидетельствует об аддитивном характере влияния препятствий: добавление новых топологических ограничений изменяет лишь амплитуду зависимости $\tau(\kappa)$; форма кривой остается при этом практически одинаковой для разных значений N/N_e .

Как видно из рис. 2, отклонение величины $\tilde{\tau}$ от значения, получающегося в классической теории, в рассматриваемом случае невелико ($< 3\%$), тогда как в эксперименте это отклонение может достигать 100%. Это говорит о том, что для приведения теории в соответствие с экспериментом в большинстве случаев, по-видимому, следует все же считать, что в расчете на субцепь приходится большое число препятствий. Следует также отметить, что слабость влияния одного препятствия на конформационную статистику цепи проявляется и при $N/N_e \gg 1$: в соответствующей теории, основанной на представлении о решетке препятствий [4], оказывается, что слагаемое в свободной энергии, определяемое препятствиями, содержит численно малый фактор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Присс Л. С. Теория высокозластичности. Состояние и тенденция ее дальнейшего развития. Пущинъ, 1981.
2. Flory P. G. // Polymer J. 1985. V. 17. № 1. P. 1.
3. Gotlieb M., Gaylord R. J. // Polymer. 1983. V. 24. № 12. P. 1644.
4. Терновский Ф. Ф., Хохлов А. Р. // Журн. эксперим. и теорет. физики, 1986. Т. 90. № 4. С. 1249.
5. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: 1982.
6. Aharoni S. M. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 11. P. 1722.
7. Edwards S. F. // Proc. Phys. Soc. 1967. V. 91. № 2. P. 513.
8. Prager S., Frish H. L. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 3. P. 1475.
9. Saito N., Chen Y. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 7. P. 3701.
10. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1971.
11. Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1985.

Институт химической физики АН СССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
29.IX.1986