

УДК 541.64:539.3

В. П. Петросян

ФУНКЦИИ СОСТОЯНИЯ РАСТЯНУТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Дан расчет термодинамических функций состояния растянутых полимеров. Изменения этих функций можно определить по зависимости длины образца от величины действующей силы.

Оценку функций состояния растянутых полимеров в настоящее время проводят, исходя из величин энтропийной f_s и энергетической f_u составляющих силы упругости [1–3]. При этом определяют температурный коэффициент силы f , растягивающей образец по данной длины l . Величины f_s и f_u находят из выражений

$$f_s = T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l, \quad f_u = f - f_s$$

Такой метод не дает информации об изменениях самих внутренней энергии и энтропии. Представление о них можно получить, применяя метод оценки изменения этих функций под действием электрического поля на вещество [4]. Этому вопросу и посвящается настоящая работа.

Если образец под действием силы f подвергнуть деформации на величину dl , то его внутренняя энергия изменится на величину

$$dU = T dS + f dl \quad (1)$$

При выборе в качестве независимых переменных температуры и внешней силы изменения энтропии S и длины l представляются соотношениями

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_f dT + \left(\frac{\partial S}{\partial f} \right)_T df$$

$$dl = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_f dT + \left(\frac{\partial l}{\partial f} \right)_T df$$

Подставляя последние два равенства в предыдущее, найдем

$$dU = \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_f + f \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_f \right] dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial f} \right)_T + f \left(\frac{\partial l}{\partial f} \right)_T \right] df$$

Внутренняя энергия является функцией состояния системы, поэтому ее можно выразить равенством

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_f dT + \left(\frac{\partial U}{\partial f} \right)_T df$$

Из сравнения двух последних равенств получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_f = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_f + f \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_f$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial f} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial f} \right)_T + f \left(\frac{\partial l}{\partial f} \right)_T \quad (2)$$

Учитывая, что

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial f} = \frac{\partial^2 U}{\partial f \partial T},$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial f} = \frac{\partial^2 S}{\partial f \partial T} \text{ и } \frac{\partial^2 l}{\partial T \partial f} = \frac{\partial^2 l}{\partial f \partial T},$$

пайдем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial f} \right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_f \quad (3)$$

Подставляя последнее равенство в соотношение (2), получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial f} \right)_T = T \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_f + f \left(\frac{\partial l}{\partial f} \right)_T \quad (4)$$

Учитывая, что свободная энергия связана с внутренней энергией и энтропией соотношением $F = U - TS$, найдем

$$\left(\frac{\partial F}{\partial f} \right)_T = f \left(\frac{\partial l}{\partial f} \right)_T \quad (5)$$

Формулы (3), (4) и (5) могут служить основой для проведения экспериментальных исследований по определению изменений термодинамических функций состояния системы.

В отличие от существующего метода здесь определяется температурный коэффициент длины образца, растянутого под действием постоянной силы, а также силовой коэффициент изменения длины образца при данной температуре.

Этим методом также можно оценить значения энтропийной и энергетической упругости. Для этого вначале определим величину силы f из равенства (1)

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = f_u + f_s,$$

где

$$f_u = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T \text{ и } f_s = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T.$$

Представим последнее равенство в виде

$$f_s = - \left(\frac{\partial S}{\partial f} \right)_T \left(\frac{\partial f}{\partial l} \right)_T \quad (6)$$

Это равенство совместно с соотношением (3) приводит к условию

$$f_s = -T \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_f \left(\frac{\partial f}{\partial l} \right)_T,$$

тогда f_u определится выражением

$$f_u = f + T \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_f \left(\frac{\partial f}{\partial l} \right)_T$$

Из приведенных соотношений видно, что для определения изменений термодинамических функций состояния системы необходимо установить температурную зависимость длины образца под действием постоянной силы.

Деформация образца определяется вкладом в этот процесс всех видов молекулярного движения. В полимерных материалах существуют два вида движения частиц, способных оказывать вклад в этот процесс. Один из них связан с их колебаниями относительно равновесных положений, а второй — с ориентацией звеньев макромолекулярных цепей относительно направления действия силы. Второй вид молекулярного движения определяет высокомеханические свойства образца.

Если деформацию образца, связанную с каждым из указанных видов движения частиц, обозначить через l_v и l_s соответственно, то можно записать

$$l = l_0 + l_v + l_s,$$

где l_0 — начальная длина образца.

Величина l_v пренебрежимо мала по сравнению с l_s , поэтому для высокоэластического состояния полимера справедливо условие

$$l \approx l_0 + l_s, \quad (7)$$

Оценку величины высокоэластической деформации можно произвести, учитывая энергию взаимодействия деформационно-активного звена длиной l_0^* с внешней силой f . Эта энергия определяется равенством $U_0 = -l_0^* f \cos \theta$, где θ — угол между направлениями действия силы и длины звена.

Значение эластической деформации образца определяется равенством

$$l_s = Nl_0^* \langle \cos \theta \rangle = Nl_0^* La,$$

где N — общее количество звеньев, участвующих в деформации образца, а La — функция Ланжевена, определяемая соотношением

$$La = \frac{\exp(a) + \exp(-a)}{\exp(a) - \exp(-a)} - \frac{1}{a} \quad (8)$$

Здесь a — параметр, определяемый равенством

$$a = \frac{l_0^*}{kT} f = \kappa f, \quad \text{где } \kappa = \frac{l_0^*}{kT}.$$

При больших силах, когда $a \gg 1$, и при отсутствии пластического течения образца его длина достигает максимальной величины, обозначаемой через l_{\max} . Функция Ланжевена в этом случае оказывается равной 1. Значение максимальной высокоэластической деформации определяется условием $l_{\max} = l_{\max} - l_0 = Nl_0^*$; тогда равенство (7) перепишется в виде

$$l = l_0 + (l_{\max} - l_0) La \quad (9)$$

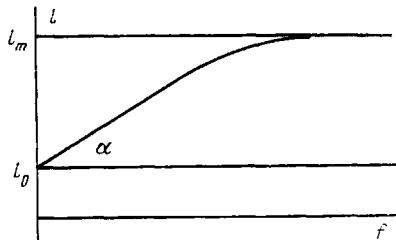


Рис. 1. Характерная зависимость длины образца от величины действующей силы

На рис. 1 показано изменение длины образца l под действием внешней силы f . Приведенная на этом рисунке кривая соответствует опыту [1, 2].

При малых силах выполняется условие

$$La \approx 1/3 a = 1/3 \kappa f$$

Тогда длина образца определится соотношением

$$l = l_0 + 1/3 (l_{\max} - l_0) \kappa f,$$

т. е. l линейно зависит от f . Если по опытным данным построить такую кривую, то можно оценить величину длины звена макромолекулярной цепи. Действительно, если $\tan \alpha = \frac{1}{3} (l_{\max} - l_0) \frac{l_0^*}{kT}$, то $l_0^* = (3kT \tan \alpha) / (l_{\max} - l_0)$.

При этом оценивается также параметр $a = 3f \tan \alpha / (l_{\max} - l_0)$, тогда

$$\kappa = \frac{3 \tan \alpha}{l_{\max} - l_0}.$$

Для высокоэластического состояния полимеров можно принять, что отрезки макромолекулярных цепей, заключенных между двумя узлами полимерной сетки, обладают свойствами свободносочлененных цепей.

Практически это означает, что величина $(l_{\max} - l_0)$, характеризующая максимальное удлинение образца, не зависит от его температуры.

Для такого случая можно установить изменение функций состояния системы, пользуясь равенством (9). Это равенство позволяет определить следующие коэффициенты:

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f = (l_{\max} - l_0) \frac{\partial La}{\partial a} \frac{\partial a}{\partial T} = - \frac{l_{\max} - l_0}{T} a \frac{\partial La}{\partial a}$$

$$\left(\frac{\partial l}{\partial f}\right)_T = (l_{\max} - l_0) \frac{\partial La}{\partial f} = \frac{l_{\max} - l_0}{f} a \frac{\partial La}{\partial a}$$

Если подставить полученное соотношение в равенство (4), то получим условие

$$\left(\frac{\partial U}{\partial f}\right)_T = 0, \quad (10)$$

т. е. высокоэластическая деформация не сопровождается изменением внутренней энергии образца. Такой результат вполне ожидаем, так как он задан в самой модели. Однако соотношение (10) может служить доказательством справедливости применяемых для расчета формул.

Из равенства (3) можно найти энтропию системы. Если принять энтропию недеформированного образца за нуль, то величина S_f определится равенством

$$S_f = - \frac{l - l_0}{\kappa T} \left\{ aLa - \ln \left[\frac{1}{2a} (e^a - e^{-a}) \right] \right\}$$

Расчет показывает, что растяжение макромолекулярных цепей приводит к уменьшению энтропии системы.

По приведенным данным можно получить значения энтропийной и энергетической составляющих силы упругости. Из равенства (6) следует, что $f_s = f$, а $f_v = 0$.

Заметим, что высокоэластическая деформация развивается при постоянном объеме. Если через l_1 , l_2 и l_3 обозначить значения длин образца по трем его измерениям и полагать, что сила направлена вдоль длины l_1 , то значения остальных видов деформаций могут быть найдены из условия

$$l_0^3 = l_1 l_2 l_3 = l_2^2 [l_0 + (l_{\max} - l_0) La],$$

тогда

$$l_2 = \left[\frac{l_0^3}{l_0 + (l_{\max} - l_0) La} \right]^{\frac{1}{2}}$$

По этому соотношению и с помощью приведенных формул можно оценить значения энтропии для деформаций остальных двух видов. Полная энтропия определяется как сумма всех ее трех значений.

В области температур, лежащих ниже температуры стеклования образца, высокоэластическая деформация отсутствует. В образце создается жесткая конфигурационная структура. Остается только деформация смещения, подчиняющаяся закону Гука. Из опытных данных также известно, что деформация смещения линейно изменяется с температурой. Поэтому для такой деформации можно написать $l_v = \alpha_v T f$, где α_v – параметр, определяемый по опытным данным.

Полная длина образца определится условием

$$l = l_0 + \alpha_v T f$$

В этом случае коэффициенты изменения длины образца определяются равенствами

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f = \alpha_v f \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial l}{\partial f}\right)_T = \alpha_v T$$

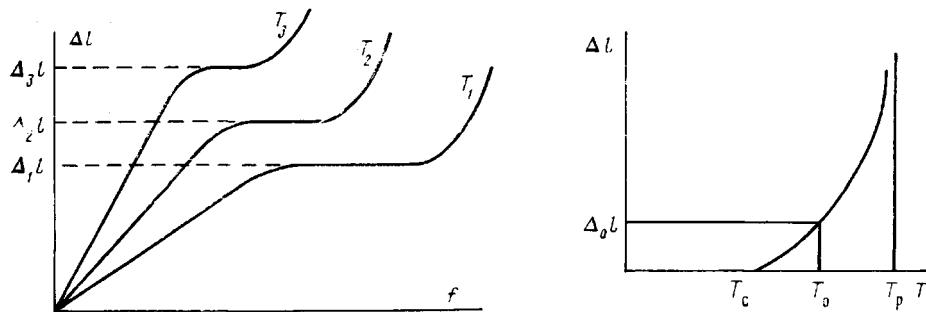


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость величины высокоэластической деформации от действующей силы при разных температурах образца ($T_3 > T_2 > T_1$)

Рис. 3. Температурная зависимость величины высокоэластической деформации образца

Если подставить полученные данные в равенство (4), то можно найти

$$\left(\frac{\partial U}{\partial f} \right)_T = 2\alpha_v T f \text{ и } U_f = U_0 + \alpha_v T f^2$$

Полагая, что при $f=0$ величина $U_f=0$, найдем $U_0=0$, тогда $U_f=\alpha_v T f^2$. Изменение энтропии определится равенством (3)

$$S_f = \frac{1}{2} \alpha_v f^2$$

Из последнего соотношения видно, что энтропия системы в этом случае растет с растяжением образца. Этот результат соответствует изменению энтропии при растяжении обычных кристаллических тел.

Стеклование, возникающее при охлаждении образца с относительно малой скоростью, приводит к уменьшению величины эластической деформации. Усиление межмолекулярных связей, образование жестких конфигурационных структур приводит к уменьшению величины $\Delta l = l_{\max} - l_0$.

Характерное изменение длины образца под действием силы при различных его температурах показано на рис. 2. Ниже температуры стеклования образца T_c величина Δl обращается в нуль, а выше температуры перехода вещества в расплав T_p эта величина становится бесконечно большой. Такое изменение Δl с температурой образца схематически показано кривой рис. 3, описываемой соотношением

$$\Delta l = \Delta_0 l \exp[\alpha(T - T_0)], \quad (11)$$

где T_0 — средняя температура интервала стеклования вещества, определяемая равенством $T_0 = \frac{1}{2}(T_p + T_c)$.

Параметры α и $\Delta_0 l$ определяются по опытным данным. Такому ходу кривой соответствует значение параметра α , определяемое по условию

$$\alpha = \frac{4}{T_p - T_c}.$$

Из полученных соотношений следует, что если для длины образца принять условие (9) с учетом соотношения (11), то ее коэффициенты определяются при помощи следующих выражений:

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_f = -\frac{\Delta l}{T} a \frac{\partial La}{\partial a} + La \frac{\partial (\Delta l)}{\partial T}$$

$$\left(\frac{\partial l}{\partial f} \right)_T = \frac{l_{\max} - l_0}{f} a \frac{\partial La}{\partial a}$$

Тогда из равенства (4) получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial f} \right)_T = T La \frac{\partial (\Delta l)}{\partial T}$$
$$U_f = T \frac{\partial (\Delta l)}{\partial T} \int La df + U_0,$$

где U_0 — постоянная интегрирования. Подставляя в последнее равенство условие (8), найдем

$$U_f = \frac{\partial (\Delta l)}{\partial T} \frac{kT^2}{l_0} \ln \left[\frac{1}{2a} (e^a - e^{-a}) \right]$$

Постоянная интегрирования была выбрана так, чтобы при $f=0$ величина внутренней энергии была бы равной нулю.

Подставляя вместо Δl равенство (11), найдем

$$U_f = \alpha \Delta l \frac{kT^2}{l_0} \ln \left[\frac{1}{2a} (e^a - e^{-a}) \right]$$

Аналогичным образом можно оценить энтропию системы

$$S_f = - \frac{l - l_0}{\alpha T} \left\{ a La - \ln \left[\frac{1}{2a} (e^a - e^{-a}) \right] \right\} + \alpha \Delta l \frac{kT}{l_0} \ln \left[\frac{1}{2a} (e^a - e^{-a}) \right]$$

Значения энтропийной и энергетической составляющих силы упругости в этом случае определяются при помощи следующих выражений:

$$f_s = \left(1 - \frac{\alpha T La}{a \partial / \partial a} \right) f \text{ и } f_u = \frac{\alpha T La}{a \partial La / \partial a} f$$

Таким образом, полученные термодинамические выражения и расчет длины образца при учете разных видов деформации полимеров позволяют установить изменения тепловых функций полимерного материала, а также величин энтропийной и энергетической составляющих силы упругости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М., 1953.
2. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М., 1972.
3. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М., 1983.
4. Фрёлих Г. Теория диэлектриков. М., 1960.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
02.06.88

V. P. Petrosyan

FUNCTIONS OF THE STATE OF ELONGATED POLYMERS

Summary

Thermodynamic functions of the state of elongated polymers are calculated. The changes of these functions can be determined from the dependence of the length of a sample on the value of the acting force.