

Подставив уравнение (12) в формулу (9), где положим  $\Delta\varepsilon=U_0$ , получим формулу для термофлуктуационной долговечности эластомера:

$$\tau = \tau_0 \left( \frac{\sigma_0}{\sigma} \right)^m \exp \frac{U_0}{kT} \quad (13)$$

Видно, что выражение (13) представляет собой не что иное, как уравнение Бартенева – Брюхановой (1) с константами  $c$  и  $b$ , определяемыми параметрами эластомера, и размером  $m$  тепловой разрушающей флюктуации:

$$c = \tau_0 \left( \frac{kT}{r_0^2 l} \right)^m \quad (14)$$

$$b = m \quad (15)$$

Поскольку на опыте обычно  $b \approx 2-4$  [1], размер тепловых разрушающих флюктуаций в эластомере  $m$  равен 2–4 длины звена макромолекулы. Параметр  $b=m$  эмпирической зависимости (1) приобретает в рамках предлагаемой теории физический смысл размера тепловой флюктуации, исчисленный в единицах длины звена  $l$  макромолекулы.

Таким образом, теоретически получена формула долговечности эластомера (1) и выведены формулы (14), (15) для параметров  $c$  и  $b$ , входящих в эмпирическую зависимость. Показано, что формула Журкова (2) и обсуждаемая формула Бартенева (1) могут быть теоретически получены как предельные случаи из общей формулы (9) для вероятности (или времени ожидания  $\tau$ ) разрушения. При этом в первом случае идеальных твердых тел в выражении для свободной энергии  $\Delta F = \Delta\varepsilon - T\Delta S$  пренебрегают энтропийным членом  $T\Delta S$ , а во втором случае идеального эластомера, наоборот, этот член учитывают, так как он играет основную роль в зависимости  $\sigma(\varepsilon)$  и может быть рассчитан. Теоретические формулы (13)–(15) нуждаются, очевидно, в количественном сопоставлении с опытом.

Автор выражает благодарность В. И. Веттегреню за полезные обсуждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М., 1983. С. 390.
2. Журков С. Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. Т. 3. № 10. С. 1767.
3. Кусов А. А., Веттегрен В. И. // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. № 11. С. 3350.
4. Treloar L. R. G. The Physics of Rubber Elasticity. Oxford, 1975. P. 310.
5. Кусов А. Б. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 294. № 6. С. 3127.
6. Langer J. S. // Ann. phys. 1969. V. 54. № 2. P. 258.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М., 1976. С. 583.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
14.IV.1988

УДК 541.64 : 539.2

#### ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ В ТЕОРИИ ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Лавров П. М., Мудрук В. И.

За более чем 50-летнюю историю существования классической теории высокоеэластичности появилось много работ, посвященных ее усовершенствованию (например, обзор [1]), поскольку она плохо согласуется с экспериментом. Это связано с тем, что основное представление о цепях как фантомных, т. е. способных беспрепятственно пересекать друг друга, приня-

тое в классической теории высокоэластичности, является нереалистичным. Согласно общепринятой в настоящее время точке зрения, отклонения классической теории высокоэластичности от эксперимента обусловлены так называемыми топологическими ограничениями, связанными с непересекаемостью цепей.

Для учета топологических ограничений используются различные модельные представления и методы их описания [2–9]. Не останавливаясь подробно на каждом из них, обратим внимание на модель Присса [6], дающую наилучшее (из существующих моделей) согласие с экспериментом для зависимости условного напряжения от деформации в области растяжения. Топологические ограничения в этой модели описываются упругой силой, возникающей при отклонении цепи от некоторого среднего положения (так называемого канала) в нормальном к контуру цепи направлении и приложенной в точках разбиения цепи на субмолекулы. Решение в этой постановке удалось получить только для случая  $m=1$  ( $m$  – число точек разбиения). При этом получающаяся деформационная зависимость хорошо передает ход экспериментальной кривой в области растяжения и плохо в области сжатия. Учет большего числа точек разбиения  $m>1$  в работе [10] проведен в рамках модели, когда упругая сила действует в каждой точке разбиения цепи нормально вектору  $R$  между концами цепи. В результате была получена деформационная зависимость, как и для  $m=1$  в работе [6]. Таким образом, главной особенностью топологических ограничений, по-видимому, является направление действия их на цепь.

Поведение звеньев цепи в реальных сетках характеризуется существенной анизотропией их подвижности. Действительно, из-за непересекаемости цепей перемещения звеньев цепи в нормальном к своему контуру направлении сильно ограничены, в то время как в продольном направлении цепь может двигаться свободно.

В настоящей работе учет указанной анизотропии подвижности звеньев цепи описывается в рамках континуальной модели. Сама полимерная цепь задается кривой, характеризуемой радиус-вектором  $\mathbf{q}(s)$  ( $s$  – натуральный параметр на кривой). Действие топологических ограничений моделируется потенциалом  $V$  внешних сил (на рис. 1 изображаются пружинкой), действующих в каждой точке цепи в нормальном к контуру цепи направлении (анизотропия подвижности!) и пропорциональных смещению от канала  $Q(s)$ . Таким образом, потенциал нашей модели записывается в виде

$$V(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) = \varepsilon (\mathbf{q} - \mathbf{Q})_n^2 = \varepsilon [\mathbf{q} - \mathbf{Q}, \dot{\mathbf{q}}]^2, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  характеризует степень топологических ограничений,  $(\mathbf{q} - \mathbf{Q})_n$  – нормальная к контуру цепи составляющая вектора  $\mathbf{q} - \mathbf{Q}$ , точка означает дифференцирование по  $s$ , а квадратные скобки – векторное произведение. Потенциал (1) представляет собой билинейную форму по  $\mathbf{q}$ .

$$V(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}} \Lambda(\mathbf{q}) \dot{\mathbf{q}} \quad (2)$$

и существенно отличается от гармонического.

Для расчета равновесных упругих свойств полимерных сеток воспользуемся функциональной формулировкой, введенной в физику полимеров Эдвардсом [2] (см. также обзор [11]). Если цепь находится в поле внешних сил, описываемых потенциалом  $V(\mathbf{q})$ , то вероятность распределения концов цепи  $P$ , как показано в работе [2], может быть записана в виде функционального интеграла по всевозможным конформациям цепи с закрепленными концами

$$P = \int_{\mathbf{q}(0)=0}^{\mathbf{q}(L)=R} D\mathbf{q}(s) \exp \left\{ - \int_0^L V[\mathbf{q}(s)] ds \right\}, \quad (3)$$

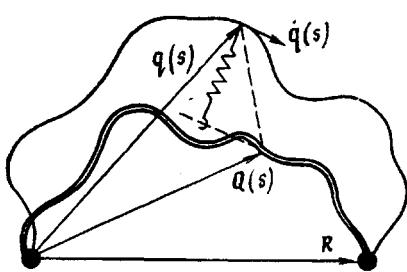


Рис. 1

Рис. 1. Модель учета анизотропии подвижности звеньев цепи

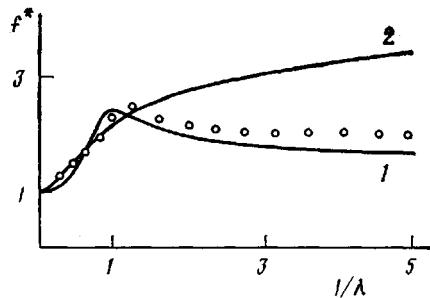


Рис. 2

Рис. 2. Деформационные зависимости условного напряжения в координатах Муни – Ривлина  $f^* = \frac{f(\lambda)}{\lambda} - \frac{1}{\lambda}$ . Кривые – расчет, точки – эксперимент

$$Muni - Rivlin f^* = \frac{f(\lambda)}{\lambda} - \frac{1}{\lambda} . \text{ Кривые – расчет, точки – эксперимент}$$

где  $Dq(s)$  – мера Винера [11, 12],  $R$  – вектор между концами цепи,  $L$  – контурная длина цепи.

Непосредственное использование формулы (3) для потенциалов вида (2) приводит к появлению расходящихся выражений, связанных с появлением выражений, содержащих  $\delta(0)$  (дельта-функция Дирака в нуле). Подобная ситуация в квантовой механике частиц, движущихся в потенциале вида (2), хорошо известна [13]. Для получения осмысленного результата следует произвести перенормировку исходного потенциала. Как показано в работе [13], это осуществляется переходом к эффективному потенциалу

$$V_{\text{eff}}(q, \dot{q}) = V(q, \dot{q}) - \frac{1}{2} \delta(0) \text{Sp} \ln \Lambda(q), \quad (4)$$

где Sp означает диагональное суммирование по матричным индексам матрицы  $\Lambda(q)$ .

Зависимость потенциала (1) от деформации будем вводить с использованием стандартного предположения об аффинности деформации, что в нашей модели означает замену  $Q \rightarrow \bar{Q}$ , где  $\lambda$  – тензор растяжения, компоненты которого  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  в главных осях представляют собой кратности растяжений вдоль соответствующих осей. Канал  $Q(s)$ , определяющий топологию сетки, может быть смоделирован различными способами. Простейшим выбором, фактически использованным в работе [6] для модели канала, является  $Q(s) = q(s)$ , которым мы и ограничимся в данной работе.

Расчет вероятности  $P$  с потенциалом (4) мы провели в первом порядке теории возмущений по параметру  $\varepsilon$  в потенциале (1). После усреднения  $P$  по  $|R|$  ( $P \rightarrow \bar{P}$ ), а затем усреднения свободной энергии цепи  $F_u = -k \ln \bar{P}$  по ориентациям векторов  $R$  (при этом  $F_u \rightarrow \bar{F}_u$ ), свободная энергия сетки  $F = v \bar{F}_u$ , где  $v$  – число цепей в единице объема. Для одноосной деформации  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda^{-1/2}, \lambda_3 = \lambda$   $F$  становится функцией  $\lambda$ , дифференцируя которую по  $\lambda$ , находим условное напряжение  $f(\lambda)$ . Выражение для  $f(\lambda)$  получается в аналитическом виде, но ввиду его громоздкости мы его здесь не приводим, ограничиваясь показом на рис. 2 (кривая 1) характерной зависимости условного напряжения  $f(\lambda)$  в координатах Муни – Ривлина. Для сравнения там же приведена деформационная зависимость, следующая из модели Присса [6] с одной точкой разбиения (кривая 2), и экспериментальные данные [14] (обозначены точками).

Мы видим, что учет анизотропии подвижности звеньев цепи по всей ее длине приводит к качественному согласию с экспериментом во всей области растяжения – сжатия.

В заключение авторы благодарят Ю. А. Гамлицкого, В. Ф. Попова, В. А. Попова и Л. С. Присса за полезные обсуждения вопросов, затронутых в работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Присс Л. С. Теория высокоэластичности. Состояние и тенденции ее дальнейшего развития. Пущино, 1981.
2. Edwards S. F. // Proc. Phys. Soc. 1967. V. 91. № 2. P. 513.
3. Edwards S. F. // J. Phys. C. 1969. V. 2. № 1. P. 1.
4. Kästner S. // Faserforsch. und Textiltechn. 1976. № 1. S. 1.
5. Flory P. J. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 12. P. 5720.
6. Присс Л. С. Международная конференция по каучуку и резине: Препринт А2. Киев, 1978.
7. Doi M., Edwards S. F. // J. Chem. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 10. P. 1789. 1802, 1818.
8. Попов В. Ф., Мудрук В. И. // Новое в реологии полимеров/Под ред. Виноградова Г. В., Ивановой Л. И. М., 1981. С. 217.
9. Терновский Ф. Ф., Хохлов А. Р. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1986. Т. 90. № 4. С. 1249.
10. Priss L. S. // Pure Appl. Chem. 1981. V. 53. P. 1581.
11. Freed K. F. // Advances Chem. Phys. 1972. V. 22. P. 1.
12. Гельфанд И. М., Яглом А. М. // Успехи мат. наук. 1956. Т. 11. № 1. С. 77.
13. Lee T. D., Yang C. N. // Phys. Rev. 1962. V. 128. P. 885.
14. Rivlin R. S., Saunders D. W. // Phil. Trans. Roy. Soc. A. 1951. V. 243. P. 251.

Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности

Поступила в редакцию  
24.V.1988

УДК 541(64+49):542.952

#### ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОБРАЗОВАНИЯ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ 2-ОКСИЭТИЛЕНМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Суберляк О. В., Скорохода В. И., Тхир И. Г.

В последнее время в области синтеза ВМС все большее внимание уделяют созданию и применению гидрогельных полимерных материалов биомедицинского назначения, среди которых немаловажное место занимают материалы, используемые для получения мягких контактных линз. Как показано в работах [1, 2], для этих целей можно успешно применять (со)полимеры оксиалкилен(мет)акрилатов с поливинилпирролидоном (ПВП).

Специфический комплекс свойств этих материалов определяется не только природой и строением исходных соединений, но и условиями их синтеза. Распространенный блочный метод синтеза указанных сополимеров [2, 3] вследствие протекания практически нерегулируемых побочных процессов, обусловленных гель-эффектом [4], не всегда дает возможность получать сополимеры нужного строения и с необходимыми свойствами. Такие эффекты в большинстве случаев незначительны при полимеризации в растворителе. Вместе с тем литературные сведения о полимеризации указанных композиций в растворе малоинформативны, зачастую противоречивы и не могут быть использованы при разработке рекомендаций по синтезу сополимеров с необходимыми свойствами. В связи с этим исследование закономерностей полимеризации композиций оксиалкилен(мет)акрилат — ПВП в растворе представляются обоснованными. В качестве растворителей использовали воду, циклогексанол (ЦГ), изобутанол и ДМСО.