

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (B) XXXI

1989

№ 7

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:539.3

М. Е. Соловьев, А. Б. Раухваргер, Л. И. Махонина,  
Г. В. Королев, В. И. Иржак

### РАВНОВЕСНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ УЗЛОВ И ПОЛЗУЧЕСТЬ ЭЛАСТОМЕРОВ С ФИЗИЧЕСКОЙ СЕТКОЙ

Предложен метод, позволяющий сопоставить выражение для равновесного числа узлов физической сетки с экспериментальными данными по ползучести эластомеров. На примере сополимеров ионилакрилата с акриламидом различного состава получено удовлетворительное соответствие теоретических и экспериментальных результатов. Сделан вывод о применимости теории равновесной концентрации физических узлов для описания релаксационных свойств полимеров в высокоэластическом состоянии и для определения энталпии и энтропии образования узлов.

Релаксационные свойства эластомеров в области больших времен наблюдения во многом обусловлены существованием так называемой сетки зацеплений [1]. Независимо от типа полимера образование этой сетки может быть связано с топологическими ограничениями на количество конформаций цепи [2–4]. Вместе с тем для некоторых типов полимеров возникновение такой сетки может быть обусловлено межмолекулярными связями физической природы [5] — водородными, диполь-дипольными и т. д. Главная их особенность в отличие от химических связей заключается в способности легко разрушаться и вновь образовываться из-за теплового движения молекул и в результате внешних воздействий.

В связи с этим важную роль при анализе свойств эластомеров с физической сеткой должно играть понятие равновесной концентрации узлов.

В работе [6] было получено выражение для среднего равновесного числа узлов при заданных постоянных температуре и деформации. Предложенный в настоящей работе подход позволяет также качественно учесть влияние набухания на деформационные свойства сетки и плавление физических гелей [7]. Полученные в указанных работах уравнения, однако, невозможно непосредственно количественно сопоставить с экспериментальными данными. Это связано с тем, что в уравнении равновесной сетки фигурирует не концентрация узлов, а их количество, нелинейно зависящее от максимального возможного числа узлов. Последнее для макроскопического образца должно быть устремлено к  $\infty$  при заданной концентрации. При этом процедура перехода к термодинамическому пределу не тривиальна и требует дополнительных допущений.

В настоящей работе произведена модификация уравнения для равновесной концентрации узлов с переходом к термодинамическому пределу, а также предложен способ интерпретации экспериментальной зависимости

сти деформации от времени при заданном напряжении, что позволяет сопоставить теоретические результаты по равновесной концентрации узлов с данными эксперимента.

Сопоставление расчета с экспериментом по деформации затрудняется тем, что в процессе деформирования несшитого полимера даже при малых напряжениях в деформацию может вносить вклад пластическое течение, т. е. деформация, вызванная перемещением макромолекул друг относительно друга. В сшитых же полимерах физические узлы могут вносить относительно малый вклад в модуль упругости по сравнению с химическими узлами сетки.

Для сопоставления с теоретическим расчетом надо подобрать такие полимеры, которые имели бы достаточно высокую концентрацию физических узлов при минимальном содержании химических узлов.

Таким требованиям отвечают полимеры, полученные сополимеризацией

ониолакрилата с акриламидом. Наличие групп  $\text{—C}\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}\text{NH}_2$  делает возможным образование межмолекулярных водородных связей с высокой энергией.

Сополимеризацию проводили по методике, разработанной ранее [8, 9]. Ползучесть в режиме одноосного сжатия изучали на приборе УИП-70, автоматически регистрирующем деформацию с точностью  $\pm 1$  мкм. Использовали цилиндрические образцы диаметром 3,5 и высотой 5 мм.

Кривые имеют вид, представленный на рис. 1. Можно показать, что нестационарный участок кривой ползучести связан с диффузионным процессом изменения конформации участков цепей между узлами физической сетки, тогда как стационарный участок определяется изменением концентрации физических узлов, а не пластическим течением, поскольку в данном эксперименте вся деформация полностью обратима.

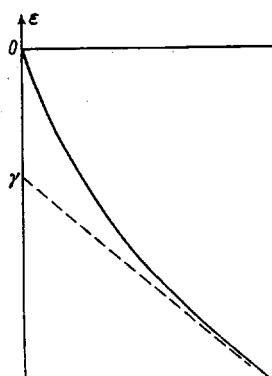


Рис. 1. Характерная зависимость относительного удлинения эластомера от времени для постоянного напряжения при наличии физических узлов

Уравнение для средней равновесной концентрации узлов при деформировании полимера в высокоэластическом состоянии (при отсутствии пластического течения), согласно работе [6], имеет вид

$$\bar{c}_i = \frac{N_i + 1}{e^{(N_i + 1)D_i}} + \frac{1}{e^{D_i} - 1}, \quad (1)$$

где  $D_i$  для четырехфункциональных узлов имеет вид

$$D_i = \frac{2f - E_i}{KT} + \frac{S_i}{K} \quad (2)$$

Здесь  $f$  — свободная энергия одной цепи при заданном деформированном состоянии образца. Например, при одноосном растяжении или сжатии с кратностью растяжения  $\lambda$ , если ограничиться гауссовым приближением,  $f = \left[ \frac{1}{2} \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \right] kT$ , где  $E_i$  — энергия разрушения узла,  $S_i$  — энтропия разрушения узла,  $N_i$  — максимальное количество узлов  $i$ -го типа, определяемое содержанием соответствующих функциональных групп.

Суммарное количество узлов

$$\bar{c} = \sum_i \bar{c}_i \quad (3)$$

Для макроскопического образца  $\bar{c}_i$  в формуле (3) следует рассматривать как бесконечно большую величину, что делает невозможным проведение конкретных расчетов для реальной ситуации. Источник этого затруднения заключается в предположении, что узлы данного типа характеризуются строго определенной энергией разрушения. В действительности энергия разрушения в конденсированной среде зависит от деталей строения узла и его микроокружения.

В связи с этим для макроскопического образца физические спшивки следует характеризовать некоторой непрерывной функцией распределения  $\Phi(E)$ , так что  $\delta N = \Phi(E) \delta E$  – это максимально возможное количество узлов, энергия разрушения которых лежит в интервале от  $E$  до  $E + \delta E$ . В данном случае в выражении (1) следует заменить дискретные характеристики на соответствующие непрерывные  $\bar{c}_i \rightarrow \delta \bar{c}$ ;  $N_i \rightarrow \delta N$ ;  $E_i \rightarrow E$ ;  $S_i \rightarrow S(E)$ ;  $D_i \rightarrow D(E)$ ; а суммирование в формуле (3) – интегрированием по энергии. При этом необходимо учесть, что величина  $\delta N$  в отличие от  $N$  является бесконечно малой. Случай дискретного распределения возможных узлов в макроскопическом образце по энергиям может пониматься только в смысле предельного перехода при достаточно малой энергетической ширине узла.

Полученное таким способом выражение будет отличаться от формулы (1) аддивностью по объему образца и конечностью входящих в него параметров.

Производя указанные замены в формуле (1), получим

$$\delta \bar{c} = \frac{\delta N + 1}{e^{(\delta N + 1)D} - 1} + \frac{1}{e^D - 1} \quad (4)$$

Разложение выражения (4) по степеням  $\delta N$  и отбрасывание бесконечно малых высших порядков дает

$$\delta \bar{c} = \frac{\delta N + 1}{e^{(\delta N + 1)D} - 1} \quad (5)$$

Концентрация узлов  $g = \frac{\bar{c}}{V}$  тогда будет определяться выражением

$$g = \int \frac{De^D - e^D + 1}{(e^D - 1)^2} \varphi(E) dE, \quad (6)$$

где  $\varphi(E) = \Phi(E)/V$ .

В пределе малой энергетической ширины узлов  $i$ -го типа  $\varphi(E) = \sum_i n_i \delta(E - E_i)$  с учетом выражения (6) вместо формулы (1) получим

$$g = \sum_i \frac{D_i e^{D_i} - e^{D_i} + 1}{(e^{D_i} - 1)^2} \quad (7)$$

В дальнейшем будем рассматривать эластомеры, физические узлы одного типа и ограничимся малыми деформациями, когда зависимостью равновесной концентрации физических узлов от деформации можно пренебречь. В данном случае в соответствии с выражением (7)

$$g = \frac{De^D - e^D + 1}{(e^D - 1)^2} \quad (8)$$

Линейный участок кривой ползучести, представленный на рис. 1, соответствует стационарному процессу, лимитированному распадом узлов физической сетки. Указанный участок можно описать уравнением  $\varepsilon = -vt + \gamma$ . При этом от времени жизни узлов  $\tau$  в данном уравнении может зависеть только скорость ползучести  $v$ , причем для  $\tau = \infty$  скорость  $v = 0$  и должно

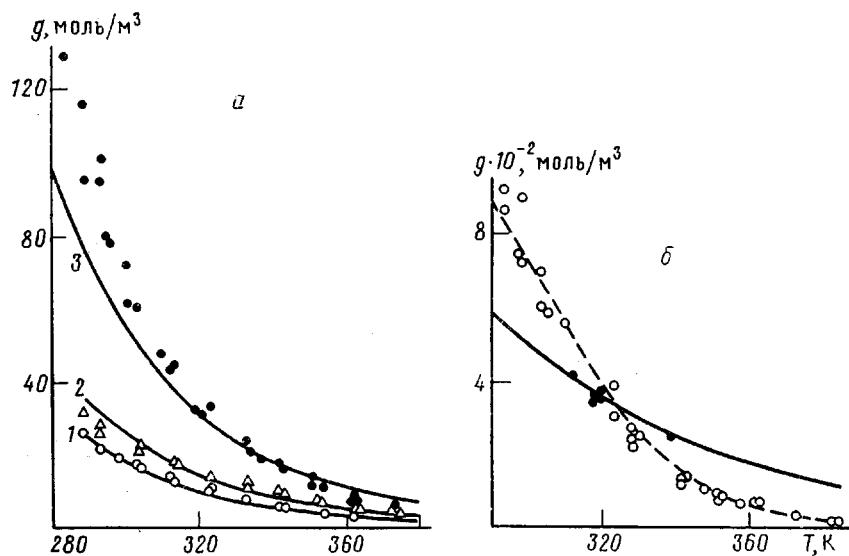


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и теоретических результатов для образцов 1 (1), 2 (2), 3 (3) (а) и 4 (б). Сплошная линия – теоретическая кривая при значениях  $n$ ,  $E$  и  $S$  из таблицы. Штриховая линия – теоретическая кривая при  $n=3220$  моль/м<sup>3</sup>,  $E=51023$  Дж/моль и  $S=185,8$  Дж/моль·К

достигаться равновесие  $\varepsilon=\gamma$ . Но если бы флуктуации количества узлов отсутствовали, то была бы достигнута равновесная деформация  $\varepsilon_p=\lambda_p-1$ , соответствующая заданной равновесной концентрации узлов

$$\sigma=2gkT\left(\lambda_p^2-\frac{1}{\lambda_p}\right).$$

Таким образом, равновесная концентрация физических узлов может быть экспериментально определена по кривым ползучести с помощью уравнения

$$g=\frac{\sigma}{2kT\left[\left(1+\gamma\right)^2-\frac{1}{\left(1+\gamma\right)}\right]} \quad (10)$$

Определенные по формуле (10) концентрации узлов при различных температурах в функции от температуры в диапазоне 280–380 К приведены на рис. 2. При этом максимально возможная концентрация узлов определяется долей сомономера

$$n=\frac{1}{2}\frac{\rho\eta}{\mu}, \quad (11)$$

где  $\rho$  – плотность материала,  $\eta$  – весовая доля сомономера,  $\mu$  – ММ звена сомономера. Для выбранных весовых соотношений (таблица) выражение

#### Расчетные значения параметров физической сетки сополимеров онилакрилата с акриламидом

Образец, №	Содержание акриламида, вес. доли	$n$ , моль/м <sup>3</sup>	$E$ , Дж/моль	$S$ , Дж/моль·К
1	0,0385	298	31 428	137,2
2	0,05	387	31 428	136,2
3	0,10	775	31 428	135,5
4	0,15	1162	31 428	108,1

(11) дает значение максимально возможной концентрации узлов 298, 387, 775, 1162 моль/м<sup>3</sup> соответственно.

Для первого образца при заданном  $n$  проводили оптимизацию соответствия экспериментальных и теоретических значений  $g$  по двум параметрам  $E$  и  $S$ . Предполагая далее, что энергия активации узлов не зависит от количества активных функциональных групп, определим из условия наилучшего совпадения расчетных и теоретических данных величину  $S$  для образцов 2, 3 и 4. Результаты такой обработки приведены в таблице. Полученные значения величин  $E$  и  $S$  находятся в физически допустимом диапазоне. Различия энтропии разрушения узла для образцов 1, 2 и 3 не превышают ошибки эксперимента. Следовательно, в диапазоне составов при весовой доли сополимера <10% характер межмолекулярных связей не изменяется.

Для образца 4 значение энтропии получилось значительно меньше, что свидетельствует о качественном изменении характера межмолекулярных связей. В данном случае ставится под сомнение постулированное значение параметров  $n$  и  $E$ . Этот вывод подтверждается сопоставлением экспериментальных данных с теоретическими кривыми, рассчитанными по формуле (8) при значениях параметров, приведенных в таблице. Как видно из рис. 2, для образцов 1 и 2 соответствие хорошее, для образца 3 несколько хуже, а для образца 4 соответствие вообще нет.

Оптимизация соответствия для образца 4 по трем параметрам  $n$ ,  $E$  и  $S$  приводит к следующим значениям:  $n=3220$  моль/м<sup>3</sup>,  $E=51023$  Дж/моль,  $S=185,8$  Дж/моль·К. При этом (рис. 2, б) достигается хорошее соответствие с экспериментальными данными.

Резкое увеличение эффективной энергии узлов можно объяснить увеличением блочности сополимера при повышении весовой доли звеньев акриламида. В таком случае можно допустить возникновение узлов сложного строения, состоящих более чем из двух пар функциональных групп, образующих водородные связи. Однако при этом, если бы, как и в образцах 1–3, узлы образовывались только такими функциональными группами, значение  $n$  было бы ниже рассчитанного по формуле (11) (таблица). Между тем для образца 4 имеет место, напротив, значительное увеличение эффективного значения  $n$  по сравнению с расчетным. В связи с этим естественно предположить, что при большой концентрации водородных связей качественно изменяется характер межмолекулярного взаимодействия. А именно, в результате сближения в среднем соседних цепей могут возникать в значительном количестве низкоэнергетические узлы, обусловленные различного рода взаимодействиями электростатической природы, которые ранее межмолекулярных связей не образовывали. В увеличение максимально возможной концентрации узлов могут также давать вклад сложноэфирные группы нонилакрилата, которые могут участвовать в образовании водородных ассоциатов амидных групп.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferry J. D. Viscoelastic Properties of Polymers. 2nd ed. N. Y., 1970. 651 p.
2. Grassley W. W. // Advances Polymer Sci. 1974. V. 16. 164 p.
3. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. С. 367.
4. Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1985. С. 194.
5. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. С. 288.
6. Соловьев М. Е., Раухваргер А. Б., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 106.
7. Соловьев М. Е., Ивашковская Т. К., Раухваргер А. Б., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 8. С. 628.
8. Афанасьев Н. А., Березин М. П., Грачев В. П., Дракин Н. В., Дубовицкий Ф. И., Королев Г. В., Махонина Л. И., Смирнов Б. Р., А. с. 732285 СССР // Б. И. 1980. № 17.

9. Афанасьев Н. А., Батурина А. А., Березин М. П., Грачев М. П., Дракин Н. В., Дубовицкий Ф. И., Копылов Е. П., Королев Г. В., Космодемьянский Л. В., Крейцберг Г. Н., Махонина Л. И., Смирнов Б. Р., Цайлингольд В. Л., Коршунов М. А., Кузовлева Р. Г. А. с. 833995 СССР // Б. И. 1981. № 20.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
7.07.88

УДК 541.64:539.2

С. С. Абрамчук, И. А. Ныркова, А. Р. Хохлов

## К ТЕОРИИ ФОТОУПРУГОСТИ НЕМАТИЧЕСКИХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Получены общие формулы для величины оптической анизотропии деформированной полимерной сетки. На основе разработанной ранее модели упругих свойств эластомеров с ориентационными взаимодействиями между звеньями рассмотрено явление двулучепреломления при деформации таких эластомеров. В широком диапазоне температур найдены характерные зависимости величины оптической анизотропии от деформации и от напряжения при одноосном растяжении эластомера.

Известно, что явление двойного лучепреломления при механических деформациях изотропных тел, обычно свойственное телам, построенным из хаотически ориентированных анизотропных молекул [1], особенно наглядно проявляется при деформации эластомеров [2]. Количественное описание явления двулучепреломления при деформациях эластомеров (явления фотоупругости) может быть проведено в рамках любой из существующих молекулярных теорий высокоэластичности, ибо это явление, как мы покажем в настоящей работе, определяется в конечном счете лишь зависимостями «параметров порядка»  $\eta$  и  $\mu$  от деформации. Поэтому сравнение экспериментальных данных по фотоупругости при произвольных деформациях и соответствующих теоретических результатов может (наряду с данными по зависимостям напряжений от деформации при одноосной [3] и двуосной [4] деформациях и по зависимости химической активности растворителя от степени всестороннего набухания [5]) послужить еще одним пробным камнем для молекулярных теорий высокоэластичности. Соответствующие эксперименты в настоящее время начали развиваться (см., например, работу [6], где описывается факт резкого просветления помещенного между скрещенными николями образца в режиме образования на нем «шейки»). Более подробное изучение зависимостей величины оптической анизотропии от деформации (или от напряжения) при произвольных (в том числе и значительных) деформациях и при различных температурах и различной степени сшивки представляется чрезвычайно интересным.

Как было показано ранее [7, 8], для сеток из не слишком длинных субцепей (когда число звеньев в субцепи  $N \leq N_e \sim 100-300$ ) ролью топологических ограничений можно пренебречь. В этом случае за отклонения законов упругости от классических ответственны эффекты, связанные с анизотропией взаимодействия звеньев цепей. Если указанная анизотропия оказывается достаточно сильной (при растяжении эластомера образуется мезофаза), то и для длинных субцепей ( $N \geq N_e$ ) ее роль в описании законов упругости остается решающей [8].

Цель настоящей работы — применение разработанной теории [7, 8] для описания фотоупругих свойств эластомеров при произвольных деформациях в тех случаях, когда анизотропия взаимодействия звеньев остается доминирующим фактором. Будем считать также, что кристаллизации при растяжении эластомера не происходит, т. е. рассмотрим только «истинное двулучепреломление» [2].