

УДК 541.64 : 539.3

© 1990 г. В. А. Иванов, А. Н. Семенов

**УПРУГОСТЬ И ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ
ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК, СОСТОЯЩИХ
ИЗ ПЕРСИСТЕНТНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ**

Вычислена зависимость напряжения от деформации для сетчатого полимера. При этом учтена энергия ориентационного упорядочения сегментов макромолекул эластомера в процессе его деформирования в приближении самосогласованного поля для случая, когда макромолекулы имеют персистентный механизм гибкости. Определены значения параметра ориентационного взаимодействия макромолекул в сетке, при которых при ее растяжении может происходить фазовый переход первого рода из менее упорядоченной фазы.

Как известно, классическая теория высокоэластичности полимерных сеток, основанная на предположении о фантомности и гауссовой статистике субцепей, образующих сетку, объясняет упругость полимерной сетки энтропийными потерями при растяжении субцепей [1]. Зависимость напряжения τ от кратности растяжения α в классической теории высокоэластичности оказывается универсальной — напряжение не зависит ни от каких молекулярных параметров цепи, а определяется только температурой T и плотностью сшивок v . Однако классическая зависимость согласуется с экспериментом с точностью не хуже 10% лишь при $0,4 < \alpha < 1,2$. Как обсуждалось в работах [2—4], при количестве звеньев в субцепях сетки $N \approx 100—300$ учет топологических ограничений не играет существенной роли при объяснении отклонения теоретической зависимости от эксперимента, а это отклонение может быть связано с анизотропией взаимодействия сегментов субцепей сетки, которая приводит к изменению внутренней энергии сетки при ее растяжении. Заметим, что существуют и другие подходы [5] к проблеме упругости полимеров, основанные на установлении связи упругих параметров некоторой модели с энергиями химических и межмолекулярных связей в данном полимере, найденными из метода инкрементов. Получающиеся соотношения позволяют рассчитать упругие свойства полимеров по химическому строению повторяющегося звена. Однако эти методы не учитывают эффектов, связанных с возможностью ориентационных переходов в сетке.

Цель настоящей работы — учет энергии ориентационного взаимодействия сегментов макромолекул сетчатого полимера в процессе его деформирования. Для случая, когда субцепи сетки являются свободносочлененными макромолекулами, это сделано в работах [2—4]. В настоящей работе субцепи считаются макромолекулами с персистентным механизмом гибкости (случай, наиболее часто встречающийся на практике). Теория строится в приближении самосогласованного поля.

Итак, используется следующая модель. Субцепи сетки — персистентные макромолекулы длины L с куновским сегментом l (количество куновских сегментов $N = L/l$). Удобно разбивать цепь на мелкие сегменты \tilde{l} , $d \ll \tilde{l} \ll l$ (d — диаметр макромолекулы), которые являются жесткими стержнями, а затем совершать после некоторых вычислений предельный переход $\tilde{l}/l \rightarrow 0$. Количество таких жестких стержней в цепи $\tilde{N} = L/\tilde{l} = Nl/l$ (рис. 1).

Далее делаются следующие предположения: тело несжимаемо; узлы трехмерной сетки эластомера деформируются аффинно вместе с телом; каждое звено \tilde{l} находится в среднем ориентирующем потенциальном поле

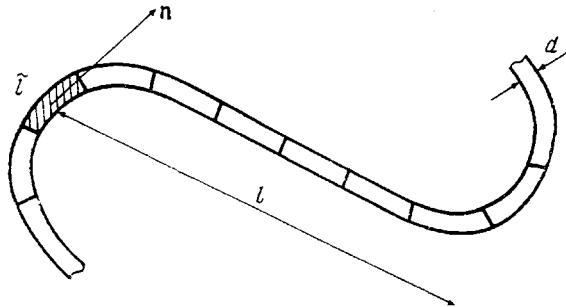


Рис. 1. Модель персистентной цепи и ее разбиение на жесткие стержни

$\mathcal{U}(\mathbf{n})$, обусловленном взаимодействием данного звена с окружающими звеньями. Каждое звено \tilde{l} определяется заданием пары (\mathbf{r}, \mathbf{n}) , где \mathbf{r} — координата начала звена, \mathbf{n} — единичный вектор его ориентации. Введем сферическую систему координат, направив ось z вдоль направления преимущественного ориентирования (вдоль этого направления производим деформацию при одноосном растяжении). Вектор \mathbf{n}_j определяется двумя углами (θ_j, φ_j) . Будем считать, что функция $\mathcal{U}(\mathbf{n})$ симметрична относительно всех трех плоскостей декартовой системы координат x, y, z . Разложим \mathcal{U} в сферической системе в ряд по сферическим функциям и, имея в виду рассуждения, аналогичные проведенным в работе [2], возьмем \mathcal{U} в простейшем виде

$$\mathcal{U}(\mathbf{n}_j) = -\tilde{\alpha} (\eta \check{\eta}_j + \mu \check{\mu}_j), \quad (1)$$

где $\check{\eta}_j = {}^3/2 \cos^2 \theta_j - {}^1/2$; $\check{\mu}_j = {}^3/2 \sin^2 \theta_j \cos 2\varphi_j$; $\tilde{\alpha}$ — константа взаимодействия; μ, η — параметры порядка

$$\eta = \overline{{}^3/2 \cos^2 \theta_j - {}^1/2}_{\mathbf{R}}, \quad \mu = \overline{{}^3/2 \sin^2 \theta_j \cos 2\varphi_j}_{\mathbf{R}} \quad (2)$$

Здесь $\overline{\dots}_{\mathbf{R}}$ означает усреднение сначала по всем звеньям цепи с данным радиус-вектором \mathbf{R} между концами, а затем по всем цепям эластомера.

Вычислим конформационную часть статистического интеграла $Z(\mathbf{R})$ цепи из \tilde{N} звеньев длины \tilde{l} (или из N куновских сегментов l) с радиус-вектором \mathbf{R} между концами. Это удобно сделать с помощью метода И. М. Лифшица вычисления конформационной энтропии [6].

Статистический интеграл цепи из \tilde{N} звеньев, начало первого звена которой находится в начале координат, а последнее звено имеет ориентацию \mathbf{n} и его начало находится в точке \mathbf{r} , имеет вид

$$Z_{\tilde{N}}(\mathbf{r}, \mathbf{n}) = \int \delta(\mathbf{n}_{\tilde{N}} - \mathbf{n}) \delta(\mathbf{r}_{\tilde{N}} - \mathbf{r}) \prod_{j=1}^{\tilde{N}} \left[g(\xi_j, \xi_{j-1}) \exp \left(-\frac{\mathcal{U}(\mathbf{n}_j)}{T} \right) d\xi_j \right],$$

где $\xi_j = (\mathbf{r}_j, \mathbf{n}_j)$; $g(\xi_j, \xi_{j-1})$ — условная вероятность того, что j -е звено имеет ориентацию \mathbf{n}_j и координату \mathbf{r}_j при условии, что $(j-1)$ -е звено имеет набор ξ_{j-1} ; $d\xi_j = d^2 \mathbf{n}_j d^3 \mathbf{r}_j$. Если увеличить число звеньев на единицу и записать аналогичное выражение, то окажется, что новый интеграл связан со старым рекуррентным соотношением

$$Z_{\tilde{N}+1}(\mathbf{r}, \mathbf{n}) = \exp \left(-\frac{\mathcal{U}(\mathbf{n})}{T} \right) \int g(\mathbf{r}, \mathbf{n}; \mathbf{r}', \mathbf{n}') Z_{\tilde{N}}(\mathbf{r}', \mathbf{n}') d^3 \mathbf{r}' d^2 \mathbf{n}' \quad (3)$$

Введем обозначение \hat{g} для интегрального оператора

$$\hat{g}\psi = \int g(\mathbf{r}, \mathbf{n}; \mathbf{r}', \mathbf{n}') \psi(\mathbf{r}', \mathbf{n}') d^3 \mathbf{r}' d^2 \mathbf{n}'. \quad (4)$$

Учитывая локальный характер функции корреляции звеньев g , интегральный оператор (4) можно заменить на дифференциальный [7]

$$\hat{g} = 1 + \tilde{l} \mathbf{n} \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\tilde{l}}{l} \Delta_{\mathbf{n}},$$

где Δ_n — угловая часть оператора Лапласа, $n\nabla_r$ — оператор частной производной по координате вдоль направления n . Тогда интегральное уравнение (3) записывается в виде дифференциального (после сокращения на \tilde{l}/l)

$$\frac{\partial Z}{\partial N} = \ln \nabla_r Z + \Delta_n Z - \frac{U}{T} Z, \quad (5)$$

где $U(n_j) = \frac{l}{\tilde{l}} \tilde{U}(n_j) = -a \left(\eta \check{\eta}_j + \frac{1}{3} \mu \check{\mu}_j \right)$, $a = \tilde{a}l/\tilde{l}$, причем параметр a

остается постоянным при предельном переходе $\tilde{l}/l \rightarrow 0$, ибо $\tilde{a} \rightarrow 0$ при таком переходе.

Решение уравнения (5) можно представить в виде

$$Z_N(r, n) = \sum_k c_k \exp(\Lambda_k N) \psi_k(r, n), \quad (6)$$

где Λ_k , ψ_k — собственные значения и собственные функции уравнения

$$\Delta_n \psi_k + l \ln \nabla_r \psi_k - \frac{U}{T} \psi_k = \Lambda_k \psi_k$$

или после фурье-преобразования

$$\Delta_n \psi_k(q, n) + i l \ln q \psi_k(q, n) - \frac{U(n)}{T} \psi_k(q, n) = \Lambda_k \psi_k(q, n) \quad (7a)$$

Это уравнение имеет дискретный спектр при каждом фиксированном q .

При $N \gg 1$, т. е. $L \gg l$, в разложении (6) можно ограничиться учетом лишь максимального собственного значения и соответствующей собственной функции

$$Z_N(q, n) = \text{const} \exp(\Lambda_{\max} N) \psi_{\max}(q, n) \quad (8)$$

Из статистического интеграла $Z_N(r, n)$ легко получить интересующий нас статистический интеграл $Z(R)$

$$Z(R) = \int \delta(r-R) \exp(-\tilde{U}(n)/T) Z_N(r, n) d^2 n d^3 r$$

В пределе $\tilde{l}/l \rightarrow 0$ заменяем $\exp(-\tilde{U}/T)$ на 1 и, используя интегральное представление для δ -функции, имеем

$$Z(R) = \int Z_N(q, n) \exp(iqR) d^2 n d^3 q / (2\pi)^3 \quad (9)$$

Будем искать максимальное собственное значение Λ_{\max} и соответствующую собственную функцию ψ_{\max} уравнения (7a). Считая $a\eta \ll 1$, $a\mu \ll 1$ (малость самосогласованного поля) и $lq \ll 1$ (что эквивалентно условию $R \ll \ll lN=L$, т. е. предполагая, что субцепи сетки далеки от полного растяжения), разлагаем ψ_k и Λ_k по $a\eta$, $a\mu$ и lq и, удерживая второй порядок по полю и второй порядок по lq , получим

$$\Lambda_{\max} = -\frac{(lq)^2}{6} - \frac{al^2}{36} [\eta(2q_z^2 - q_x^2 - q_y^2) + \mu(q_x^2 - q_y^2)] + \frac{a^2}{30} \left(\eta^2 + \frac{\mu^2}{3} \right)$$

$$\psi_{\max} = 1 + \alpha_{n,m}(q) Y_n^m, \quad n=1, 2, \dots, \quad m=-n, -n+1, \dots, n$$

Подставляя это решение в выражения (8) и (9), видим, что при интегрировании по углам выпадают все коэффициенты $\alpha_{n,m}(q)$ и статистический интеграл равен

$$Z(R) = \text{const} \frac{\exp \left[\frac{N\bar{a}^2}{30} \left(\eta^2 + \frac{\mu^2}{3} \right) - \frac{3}{2Nl^2} \left(\frac{R_x^2}{1 - \frac{\bar{a}}{6}(\eta - \mu)} + \right. \right.}{\sqrt{1 - \frac{\bar{a}}{6}(\eta - \mu)}} \times$$

$$\times \frac{\left[+ \frac{R_x^2}{1 - \frac{\bar{a}}{6}(\eta + \mu)} + \frac{R_z^2}{1 + \frac{\bar{a}\eta}{3}} \right]}{\sqrt{1 - \frac{\bar{a}}{6}(\eta + \mu)} \sqrt{1 + \frac{\bar{a}\eta}{3}}}, \quad (10)$$

где $\bar{a}=a/T$. Значение const оказывается несущественным, так как она не входит в интересующие нас зависимости.

Усреднение по всем цепям эластомера проводится с помощью функции плотности распределения радиус-вектора \mathbf{R} в недеформированном состоянии эластомера, которая с точностью до множителя совпадает с $Z(\mathbf{R})$ при $\mu=\eta=0$

$$P_0(\mathbf{R}) = \left(\frac{3}{2\pi N l^2} \right)^{\frac{N}{2}} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nl^2} \right) \quad (11)$$

Свободная энергия деформированного образца записывается в виде

$$F = -v \left[\frac{N}{2} \langle \tilde{U} \rangle_{\mathbf{R}'} + T \ln Z(\mathbf{R}') \right], \quad (12)$$

где v — число узлов сетки в единице объема, \mathbf{R}' — радиус-вектор между концами цепи после деформации, $R'_i = \lambda_i R_i$, $i=x, y, z$, λ_i — кратность растяжения вдоль соответствующей оси, $\langle \dots \rangle_{\mathbf{R}'}$ — усреднение в два этапа, смысл которых был отмечен выше. Для получения условий согласования будем считать, что

$$\overline{\langle \tilde{\eta}_i \rangle}_{\mathbf{R}'} = \eta, \quad \overline{\langle \tilde{\mu}_j \rangle}_{\mathbf{R}'} = \mu$$

Тогда выражение для свободной энергии

$$\begin{aligned} F = & vTN \left\{ \text{const} + \frac{\bar{a}}{2} \left(\eta^2 + \frac{\mu^2}{3} \right) \left(1 - \frac{\bar{a}}{15} \right) + \right. \\ & + \frac{1}{2N} \ln \left[\left(1 - \frac{\bar{a}}{6}(\eta - \mu) \right) \left(1 - \frac{\bar{a}}{6}(\eta + \mu) \right) \left(1 + \frac{\bar{a}\eta}{3} \right) \right] + \\ & \left. + \frac{1}{2N} \left[\frac{\lambda_x^2}{1 - \frac{\bar{a}}{6}(\eta - \mu)} + \frac{\lambda_y^2}{1 - \frac{\bar{a}}{6}(\eta + \mu)} + \frac{\lambda_z^2}{1 + \frac{\bar{a}\eta}{3}} \right] \right\} \end{aligned} \quad (13)$$

Условия самосогласования представляют собой условия минимизации свободной энергии по параметрам порядка η и μ

$$\partial F / \partial \eta = 0, \quad \partial F / \partial \mu = 0$$

Это система двух нелинейных уравнений относительно η и μ . Из нее можно получить зависимости η и μ от кратностей растяжения $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$. В случае $|\mu| \ll 1, |\eta| \ll 1$ можно получить решение аналитически. Ограничивааясь членами $\sim 1/N$, имеем

$$\begin{aligned} \eta \cong & \frac{5}{2N(15-\bar{a})} (2\lambda_z^2 - \lambda_x^2 - \lambda_y^2) \\ \mu \cong & \frac{15}{2N(15-\bar{a})} (\lambda_x^2 - \lambda_y^2) \end{aligned} \quad (14)$$

При $\bar{a}=\bar{a}^*=15$ в состоянии, когда нет внешнего напряжения, имеет место потеря устойчивости относительно спонтанного упорядочения. В работе [2] показано, что для модели сетки, где субцепи имеют свободно-сцепленный механизм гибкости, это происходит при $\bar{a}=5$.

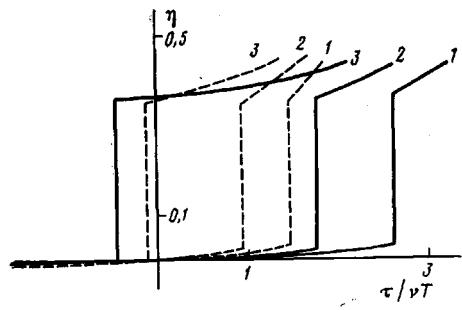


Рис. 2

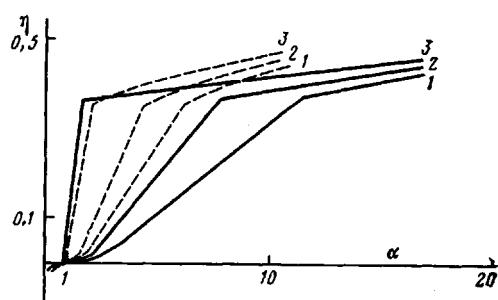


Рис. 3

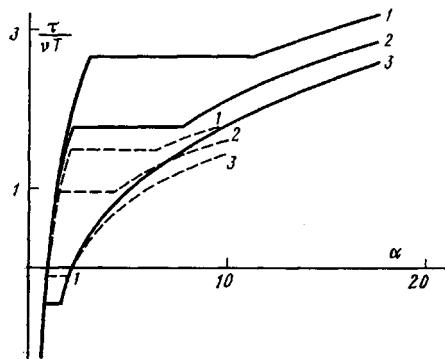


Рис. 4

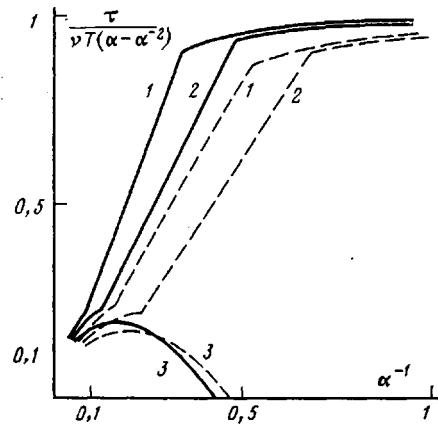


Рис. 5

Рис. 2. Зависимость параметра порядка η от напряжения τ при разных значениях параметров \bar{a} и N . Здесь и на рис. 3–5 $\bar{a}=12,7$ (1); 13,0 (2) и 13,3 (3). Количество сегментов Куна в субцепях сетки $N=300$ (сплошные линии) и 100 (штриховые)

Рис. 3. Зависимость параметра порядка η от кратности растяжения α при разных значениях \bar{a} и N

Рис. 4. Зависимость напряжения τ в образце сетки от кратности растяжения α при разных значениях \bar{a} и N

Рис. 5. Сравнение зависимости $\tau(\alpha)$ с классической теорией высокомодульности при разных значениях \bar{a} и N

Подставляя формулы (14) в выражение (13), получаем

$$F=F_0 + \frac{\nu T}{2} [\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 + \kappa_\eta (2\lambda_z^2 - \lambda_x^2 - \lambda_y^2)^2 + \kappa_\mu (\lambda_x^2 - \lambda_y^2)^2], \quad (15)$$

где

$$\kappa_\eta = \frac{5\bar{a}}{12N(15-\bar{a})}, \quad \kappa_\mu = \frac{5\bar{a}}{4N(15-\bar{a})} \quad (16)$$

Далее будем рассматривать случай одноосного растяжения — сжатия $\lambda_z=\alpha$, $\lambda_x=\lambda_y=\alpha^{-\frac{1}{2}}$. Тогда

$$F=F_0 + \frac{\nu T}{2} \left[\frac{2}{\alpha} + \alpha^2 + 4\kappa_\eta \left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha} \right)^2 \right] \quad (17)$$

Напряжение в образце (сила на единицу площади недеформированного образца) $\tau = \frac{1}{V} \frac{\partial F_{\text{полн}}}{\partial \alpha} = \frac{\partial F}{\partial \alpha}$, так как везде выше рассчитывалась свободная энергия на единицу объема. Из формулы (17) имеем

$$\tau = \nu T (\alpha - \alpha^{-2}) [1 + 4\kappa_\eta (2\alpha^2 + \alpha^{-4})] \quad (18)$$

Это аналитическое выражение для напряжения в образце при слабых растяжениях. При произвольных растяжениях (когда самосогласованное поле уже не мало) аналитическое решение получить не удается. Если $N \gg 1$, то даже при достаточно сильных растяжениях можно считать, что субцепи далеки от полной вытяжки, т. е. что выполняется условие $R \ll L$. Тогда достаточно будет находить максимальное собственное значение Λ_{\max} уравнения (7а) с точностью до второго порядка по lq

$$\Lambda = \Lambda_0 + \sum_i \Lambda_{ii} (lq_i)^2$$

Тогда интеграл (9) можно вычислить аналитически, выразив $Z(R)$, а затем F и τ через Λ_0 , Λ_{ii} и их производные по параметру порядка η (для удобства ограничиваемся случаем одноосного растяжения — сжатия). Но теперь Λ_0 , Λ_{ii} — функции произвольного порядка по параметру $a\eta$. Разлагаем в уравнении (7а) ψ_k в ряд по сферическим функциям Y_n^m

$$\psi_k = \sum_{n,m} \varphi_{n,m}^{(k)}(q) Y_n^m,$$

удерживая в $\varphi_{n,m}^{(k)}$ члены не выше второй степени по lq и задавая условие нормировки $\varphi_{00}=1$. Тогда из уравнения (7а) получаются три системы линейных уравнений относительно коэффициентов $\varphi_{n,m}$ и значений Λ_0 , Λ_{ii} , причем чем больше уравнений в каждой из этих систем мы удержим, тем выше порядок по полю учтем.

В результате машинных расчетов были найдены зависимости напряжения τ от кратности растяжения α , зависимости параметра порядка η как от напряжения τ , так и от кратности растяжения α при разных значениях параметра ориентационного взаимодействия \bar{a} и при разном количестве сегментов Куна в субцепях сетки N . Эти зависимости представлены на рис. 2—4. Подчеркнем еще раз, что настоящие зависимости корректно описывают состояние системы лишь при не слишком больших вытяжках $\alpha \leq \sqrt{N}$, т. е. для $N=100$ вплоть до $\alpha \sim 10$, а для $N=300$ до $\alpha \sim 17$. Следует также отметить, что область $\tau < 0$ ($\alpha < 1$) соответствует упорядочению типа «легкая плоскость». На рис. 5 приведено сравнение зависимости $\tau(\alpha)$ с классической теорией высокомодульности.

При растяжении сетки выше некоторого значения кратности вытяжки в волокне начинают образовываться области, в которых субцепи находятся в более упорядоченном состоянии («шейки»). Доля волокна, занимаемая этими областями, увеличивается с ростом деформации, пока все волокно не перейдет в более упорядоченную фазу. До этих пор не происходит увеличения напряжения τ . Параметры ЖК-перехода определялись из условий равенства в существующих фазах термодинамического потенциала $\Omega = -F - \tau\alpha$ и напряжения $\Omega_1 = \Omega_2$, $\tau_1 = \tau_2$. Значение \bar{a}^* , при котором ЖК-переход наблюдается в сетке при отсутствии напряжения, равно $\bar{a}^* \approx 13,28$, параметр порядка при этом $\eta \approx 0,36$ (в работе [3] для свободносочлененных субцепей было получено, что $\bar{a}^* \approx 4,542$, $\eta \approx 0,435$).

Параметр ориентационного взаимодействия a введен в задаче феноменологически. Он должен зависеть от микроскопических параметров, в частности, он примерно пропорционален отношению сегмента Куна к диаметру цепи l/d . Если степень растяжения эластомера велика, а субцепи не очень длинные, то a может зависеть и от количества сегментов Куна в цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1985. 192 с.
2. Абрамчук С. С., Хохлов А. Р. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 385.
3. Абрамчук С. С., Ныркова И. А., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1759.
4. Абрамчук С. С., Ныркова И. А., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 490.

5. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
6. Либшиц И. М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1968. Т. 55. № 9. С. 2408.
7. Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. // Advances Polymer Sci. 1981. V. 41. P. 53.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
26.09.88

V. A. Ivanov, A. N. Semenov

**ELASTICITY AND ORIENTATIONAL ORDERING OF POLYMER
NETWORKS CONSISTING OF PERSISTENT MACROMOLECULES**

S u m m a r y

The dependence of the stress on the strain for the network polymer has been calculated taking into account the energy of the orientational ordering of segments of the rubber macromolecules in the course of its deformation in the selfconsistent field approximation for the persistent mechanism of flexibility. The values of the parameter of orientational interaction of macromolecules in a network were determined corresponding to the first-order phase transition from the lesser ordered into the more ordered phase under stretching.