

УДК 541.64:539.3

К ТЕОРИИ УПРУГОСТИ И НАБУХАНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК¹

© 1994 г. В. В. Василевская*, А. Н. Семенов**

*Институт элементоорганических соединений им. Н.А. Несмешанова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 07.12.93 г.

Предложена теория упругости полидисперсных сеток, образованных из цепей с сильно различающимися степенями полимеризации. Рассмотрен случай ω -полимерных сеток, в которых часть коротких цепей разрывается под действием упругих сил, действующих со стороны более длинных субцепей. Получены выражения для упругой свободной энергии и для упругого напряжения сетки и исследовано набухание сеток в растворителях разного качества.

Исследованию упругих свойств полимерных сеток посвящено большое число теоретических работ [1 - 3]. Как правило, в них исследуются однородные сетки, образованные из макромолекул одинаковой степени полимеризации. В рамках теории Флори разброс по степеням полимеризации вообще несуществен, поскольку вклад в упругость сетки каждая из цепей дает один и тот же вне зависимости от степени полимеризации. Кроме того, предполагается, что приложение упругих напряжений не изменяет структуру сетки, т.е. число упругих элементов остается постоянным при довольно больших деформациях. Вообще говоря, последнее предположение в случае однородных идеальных сеток без зацеплений представляется верным. Однако в сетке, сформированной из макромолекул, сильно отличающихся по степеням полимеризации (полидисперсной сетке), можно ожидать разрыва части более коротких цепочек в результате упругих сил, действующих со стороны длинных цепочек. В частности, такого рода полидисперсная сетка образуется в результате ω -полимеризации [4 - 8]. Известно, что помещенный в свой мономер ω -полимер способен инициировать полимеризацию: свободные радикалы появляются вследствие разрыва части полимерных цепочек, препятствующих основной массе цепочек принять наиболее выгодные конформации.

В настоящей работе предложена теория упругости полидисперской полимерной сетки, образованной из полимерных цепей с сильно отличающимися степенями полимеризации в предположении, что под действием упругих напряжений со стороны длинных цепей часть более коротких це-

лей может порваться. Конкретно в работе используется предположение об аффинности деформации сетки. Это предположение несомненно является грубым приближением, особенно для полидисперсной сетки: в общем случае субцепи различной длины должны деформироваться в разной степени. Последовательный учет этого обстоятельства, однако, делает теоретическое рассмотрение слишком сложным. Поэтому здесь будет использована аффинная модель, которая улавливает главный эффект – различие напряжений в субцепях различной молекулярной массы после деформации сетки. Именно этот эффект определяет "неклассическое" поведение полидисперсной сетки. Дополнительным аргументом в пользу аффинной модели является то, что результаты теории мы предполагаем использовать для описания поведения ω -полимерных сеток, в которых субцепи сильно перепутаны между собой, поэтому неаффинность должна быть выражена значительно слабее, чем для обычных сеток.

Модель

Рассмотрим образец полимерной сетки, состоящий из макромолекул с различной степенью полимеризации m . Пусть $f(m)$ – функция распределения субцепей по степеням полимеризации. Естественно полагать, что $f(m)$ задается так называемым наиболее вероятным распределением, которое чаще всего применяется при описании полимерных образцов и в нашем случае имеет вид [9]

$$f(m) = \frac{1}{\bar{m}} \exp\left(-\frac{m}{\bar{m}}\right), \quad (1)$$

где \bar{m} – среднее значение степени полимеризации.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4986).

Предположим, что все субцепи сетки подчиняются гауссовой статистике, т.е. для любой из цепей плотность вероятностей $p_m(r)$ того, что расстояние между концами цепи из m звеньев равно r , задается гауссовой функцией

$$p_m(r) = \left(\frac{3}{2ml^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2ml^2} \right), \quad (2)$$

здесь l – размер сегмента Куна.

При деформации α плотность вероятностей $p_m(r, \alpha)$ распределения расстояния между концами цепи сохранит гауссовский характер и в случае аффинной деформации для $p_m(r, \alpha)$ следует записать

$$p_m(r, \alpha) = \left(\frac{3}{2ml^2\alpha^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2ml^2\alpha^2} \right). \quad (3)$$

В соответствии с основной целью задачи предположим, что при деформации α часть более коротких цепей порвется под действием сил упругости, приложенных со стороны более длинных цепей. Будем считать, что цепь рвется, если в результате деформации α радиус-вектор r_α между ее концами станет больше размера полностью вытянутой цепи

$$r_\alpha = \alpha r > ml.$$

Отметим, что в рамках гауссовой модели ограничений на размер цепи в распределении $p_m(r, \alpha)$ нет.

Для оставшихся неразорванных субцепей (а именно эти цепи дают вклад в упругость сетки) плотность вероятностей распределения расстояния между концами $p_m^*(r, \alpha)$ будет отлична от уравнения (3), поскольку для них запрещены конформации $\alpha r > ml$, и должна быть записана как

$$p_m^*(r, \alpha) = C \begin{cases} p_m(r, \alpha) & r \leq ml \\ 0 & r > ml \end{cases} \quad (4)$$

Здесь C – константа, определяемая из условия нормировки

$$\int_0^\infty p_m^*(r, \alpha) 4\pi r^2 dr = 1.$$

Поскольку

$$\int_0^\infty p_m^*(r, \alpha) 4\pi r^2 dr = C \int_0^{ml} p_m(r, \alpha) 4\pi r^2 dr = 1,$$

для $p_m^*(r, \alpha)$ запишем

$$p_m^*(r, \alpha) = \begin{cases} \frac{p_m(r, \alpha)}{\int_0^{ml} p_m(r, \alpha) 4\pi r^2 dr} & r \leq ml \\ 0 & r > ml \end{cases} \quad (5)$$

Изменится и распределение $f^*(\alpha, m)$ неразрушенных субцепей по степеням полимеризации, так как доля коротких цепей среди разрушенных цепей больше. Определим распределение $f^*(\alpha, m)$ по степеням полимеризации неразрушенных субцепей сетки, претерпевшей деформацию α .

Пусть N_{tot} – полное число цепочек в сетке, тогда $N_{tot}f(m)dm$ – полное число цепочек в сетке со степенями полимеризации $m, m + dm$. Из них в образце, претерпевшем деформацию α , остались неразрушенными

$$N_{tot} \int_{r=0}^{r=ml} p_m(r, \alpha) 4\pi r^2 dr dm = N_{tot}^a f^*(\alpha, m) dm \quad (6)$$

(N_{tot}^a – полное число неразорванных цепочек в образце, претерпевающем деформацию α), а последнее равенство написано из физических соображений.

С другой стороны, ясно, что

$$N_{tot}^a = N_{tot} \int_0^\infty f(m) \int_0^{ml} p_m(r, \alpha) 4\pi r^2 dr dm. \quad (7)$$

Из уравнений (6) и (7) получим

$$f^*(m, \alpha) = \frac{\int_0^{ml} f(m) \int_0^{ml} p_m(r, \alpha) 4\pi r^2 dr}{\int_0^\infty f(m) \int_0^\infty p_m(r, \alpha) 4\pi r^2 dr dm}. \quad (8)$$

Зная распределение $f^*(m, \alpha)$ можно определить среднее значение \bar{m}_α степени полимеризации неразорванных субцепей сетки с рвущимися связями, претерпевшей деформацию α . Действительно,

$$\bar{m}_\alpha = \int_0^\infty m f^*(m, \alpha) dm. \quad (9)$$

Подставляя выражение (8) с учетом уравнений (1) и (3) в формулу (9) и произведя необходимые выкладки, получим

$$\bar{m}_\alpha = \bar{m} + \frac{\alpha^2}{1 + \frac{2}{3} \frac{\alpha^2}{\bar{m}}}. \quad (10)$$

Из выражения (10) видно, что с увеличением α растет среднее значение \bar{m}_α (рис. 1). При относительно больших α ($\alpha^2 > \bar{m}$) среднее значение степени полимеризации неразорванных цепей может увеличиться значительно: $\bar{m}_\alpha / \bar{m} \sim 2.5$.

Свободная энергия деформации сетки

Вычислим свободную энергию F_{el} упругой деформации полидисперсной сетки с рвущимися связями. Свободная энергия F_{el} определяется изменениями энтропии $s_{\alpha, m}$ всех неразорванных цепочек при деформации α . Известно [2], что для гауссовой цепочки степени полимеризации m величина $s_{\alpha, m}$ задается формулой

$$s_{\alpha, m} = \frac{3}{2} \frac{r^2}{ml^2} \left(\frac{1}{\alpha^2} - 1 \right) + 3 \ln \alpha. \quad (11)$$

Чтобы получить свободную энергию F_{el} всего образца, необходимо просуммировать $s_{\alpha, m}$ по всем неразорванным цепочкам

$$F_{el} = -T \int_0^\infty N_{tot}^\alpha f^*(m, \alpha) \int_0^{ml} s_{\alpha, m} p_m^*(r, \alpha) 4\pi r^2 dr dm \quad (12)$$

(T – температура).

Подставив выражения (5), (7) и (11) в уравнение (12), после необходимых вычислений получим

$$F_{el} = \frac{3TN_{tot}}{d^{3/2}} \left(\frac{\alpha^2 - 1}{2d} - \ln \alpha \right), \quad (13)$$

где

$$d = 1 + \frac{2}{3} \frac{\alpha^2}{m}. \quad (14)$$

Зная свободную энергию F_{el} , задаваемую уравнением (13), легко найти напряжение τ , возникающее внутри сетки. Действительно, при всестороннем набухании оно определяется минимизацией свободной энергии по объему $V = V_0 \alpha^3$

$$\tau = \frac{\delta F_{el}}{\delta V} = \frac{1}{3V_0 \alpha^2} \frac{\delta F_{el}}{\delta \alpha}, \quad (15)$$

где V_0 объем сетки в состоянии начала отсчета, относительно которого измеряется деформация сетки.

В данном случае, однако, обычная минимизация F_{el} по α (взятие производной) не будет верной, поскольку при этом мы определим изменение в свободной энергии как за счет изменения энтропии каждой из субцепей при увеличении коэффициента набухания $\delta\alpha$, так и за счет уменьшения общего числа неразорванных упругоактивных цепей. Однако ясно, что напряжение в сетке при деформации α определяется всеми неразорван-

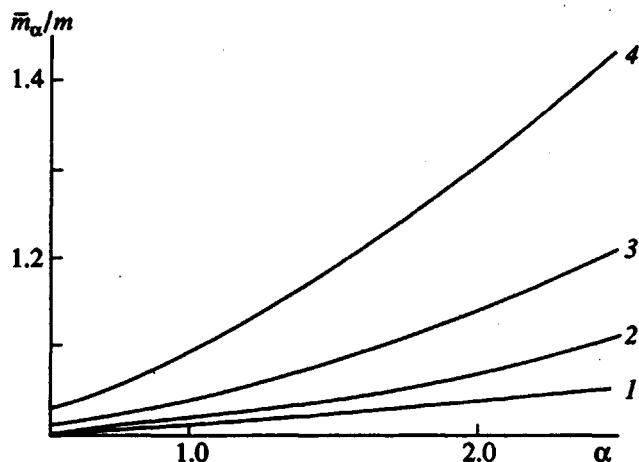


Рис. 1. Зависимости \bar{m}_α от α для $\bar{m} = 100$ (1), 50 (2), 25 (3) и 10 (4).

ными при такой деформации цепями. Чтобы учесть это обстоятельство, необходимо обычную производную в уравнении (15) заменить на предел отношения приращения свободной энергии $\delta F_{el} = \delta F_{el}(\alpha + \delta\alpha) - \delta F_{el}(\alpha)$ к приращению коэффициента набухания $\delta\alpha$, определенный при условии, что полное число неразорванных цепей при деформации $\alpha + \delta\alpha$ остается равным полному числу N_{tot}^α неразорванных цепей при деформации α .

$$\frac{\delta F_{el}}{\delta \alpha} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{F_{el}(\alpha + \delta\alpha) - F_{el}(\alpha)}{\delta\alpha} \Bigg|_{N_{tot}^{\alpha+\delta\alpha} = N_{tot}^\alpha}. \quad (16)$$

В соответствии со сказанным выше запишем выражение для $F_{el}(\alpha + \delta\alpha)$

$$F_{el}(\alpha + \delta\alpha) = -T \times \int_0^\infty N_{tot}^\alpha f^*(m, \alpha) \int_0^{ml} s_{\alpha+\delta\alpha, m} p_m^*(r, \alpha + \delta\alpha) 4\pi r^2 dr dm. \quad (17)$$

Здесь полное число цепей N_{tot}^α и функция распределения $f^*(m, \alpha)$ субцепей по степеням полимеризации остаются такими же, как и при деформации α и определяются выражениями (7) и (8) соответственно. Функция распределения $p_m^*(r, \alpha + \delta\alpha)$ расстояния между концами цепи изменяется и должна быть записана в виде

$$p_m^*(r, \alpha + \delta\alpha) = \begin{cases} \frac{p_m(r, \alpha + \delta\alpha)}{ml \left(1 + \frac{\delta\alpha}{\alpha} \right)} & r \leq ml \left(1 + \frac{\delta\alpha}{\alpha} \right) \\ \int_0^r p_m(r, \alpha + \delta\alpha) 4\pi r^2 dr & 0 < r < ml \left(1 + \frac{\delta\alpha}{\alpha} \right) \\ 0 & r > ml \left(1 + \frac{\delta\alpha}{\alpha} \right) \end{cases} \quad (18)$$

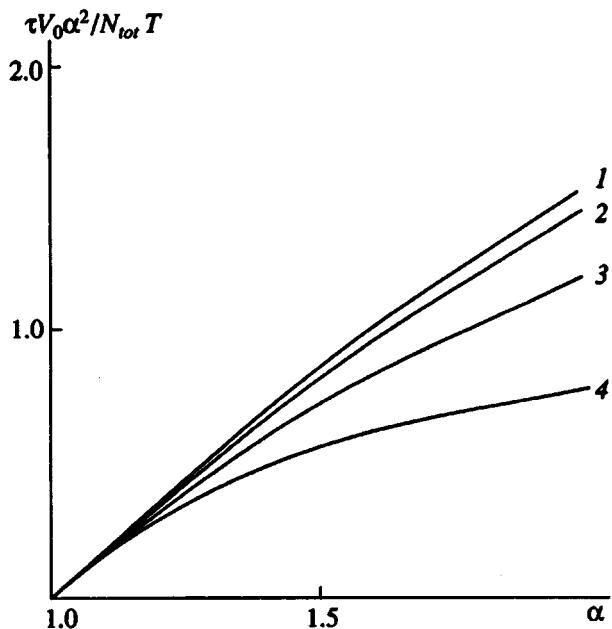


Рис. 2. Зависимости τ от α для $d = 1$ (1) и $\bar{m} = 100$ (2), 25 (3), 10 (4).

Изменение энтропии $s_{\alpha+\delta\alpha, m}$ определяется уравнением (11) с заменой α на $\alpha + \delta\alpha$. Подставив выражения (7) - (8), (11) и (18) в уравнение (17) и произведя необходимые математические выкладки, получим

$$F_{el}(\alpha + \delta\alpha) = \frac{3TN_{tot}}{\left(1 + \frac{2\alpha^2}{3\bar{m}}\right)^{3/2}} \times \left(\frac{(\alpha + \delta\alpha)^2 - 1}{1 + \frac{2\alpha^2}{3\bar{m}}} - \ln(\alpha + \delta\alpha) \right). \quad (19)$$

Подставив уравнения (13) - (14) и (19) в формулу (16) и произведя математические выкладки, получим

$$\frac{\delta F_{el}}{\delta\alpha} = \frac{3TN_{tot}}{\left(1 + \frac{2\alpha^2}{3\bar{m}}\right)^{3/2}} \left(\frac{\alpha}{1 + \frac{2\alpha^2}{3\bar{m}}} - \frac{1}{\alpha} \right). \quad (20)$$

Таким образом, принимая во внимание выражения (16) и (20),

$$\tau = \frac{N_{tot}T}{V_0\alpha^2} \frac{1}{d^{3/2}} \left(\frac{\alpha}{d} - \frac{1}{\alpha} \right), \quad (21)$$

где d определяется уравнением (14).

Выражение для τ совпадает с соответствующим выражением для упругого напряжения τ_{id}

идеальной сетки с нервущимися связями, если в уравнении (21) положить $d = 1$ [2].

$$\tau_{id} = \frac{N_{tot}T}{V_0\alpha^2} \left(\alpha - \frac{1}{\alpha} \right). \quad (22)$$

На рис. 2 изображены зависимости $\tau(\alpha)$ и $\tau_{id}(\alpha)$ ($d = 1$), нормированные на фактор $V_0/(N_{tot}T)$. Видно, что при больших α напряжения τ и τ_{id} могут значительно отличаться. В образцах сеток с полидисперсными неоднородными по длине рвущимися связями напряжение меньше, поскольку часть цепей разорвана.

Набухание сетки

Рассмотрим набухание полидисперсной неоднородной сетки, помещенной в большое количество растворителя, на примере набухания полиэлектролитной сетки. Известно, что в этом случае сетка способна претерпевать фазовый переход первого рода со скачком размеров, в результате которого объем сетки может изменяться в десятки и даже сотни раз [10 - 13]. Следует ожидать, что именно в этом случае изменения структуры сетки при набухании будут наиболее значительны.

Свободная энергия F такой сетки может быть записана в виде суммы трех слагаемых

$$F = F_{el} + F_{int} + F_0. \quad (23)$$

Здесь F_{el} – свободная энергия упругой деформации, которая задается уравнениями (13) - (14); F_{int} – свободная энергия объемных взаимодействий, которая в рамках теории Флори-Хаггинса может быть записана в виде [14]

$$F_{int} = T \frac{(1 - \Phi_N) \ln(1 - \Phi_N) + \chi \Phi_N (1 - \Phi_N)}{\Phi_N} N_{tot} \bar{m}, \quad (24)$$

где χ – параметр Флори-Хаггинса, характеризующий взаимодействие звеньев сетки с растворителем; Φ_N – объемная доля звеньев сетки внутри образца

$$\Phi_N = \frac{N_{tot} \bar{m}}{V_0 \alpha^3} = \frac{\Phi_0}{\alpha^3} \quad (25)$$

(Φ_0 – объемная доля звеньев в состоянии начала отсчета).

Слагаемое F_0 описывает вклад заряженных звеньев в свободную энергию. Поскольку цепи сетки содержат заряженные звенья, внутри образца имеются противоположно заряженные низкомолекулярные противоионы в количестве, компенсирующем суммарный заряд цепей. Чтобы описать влияние зарядов, достаточно учесть лишь трансляционную энтропию противоионов, поскольку собственно электростатические взаимодействия оказываются малы [13].

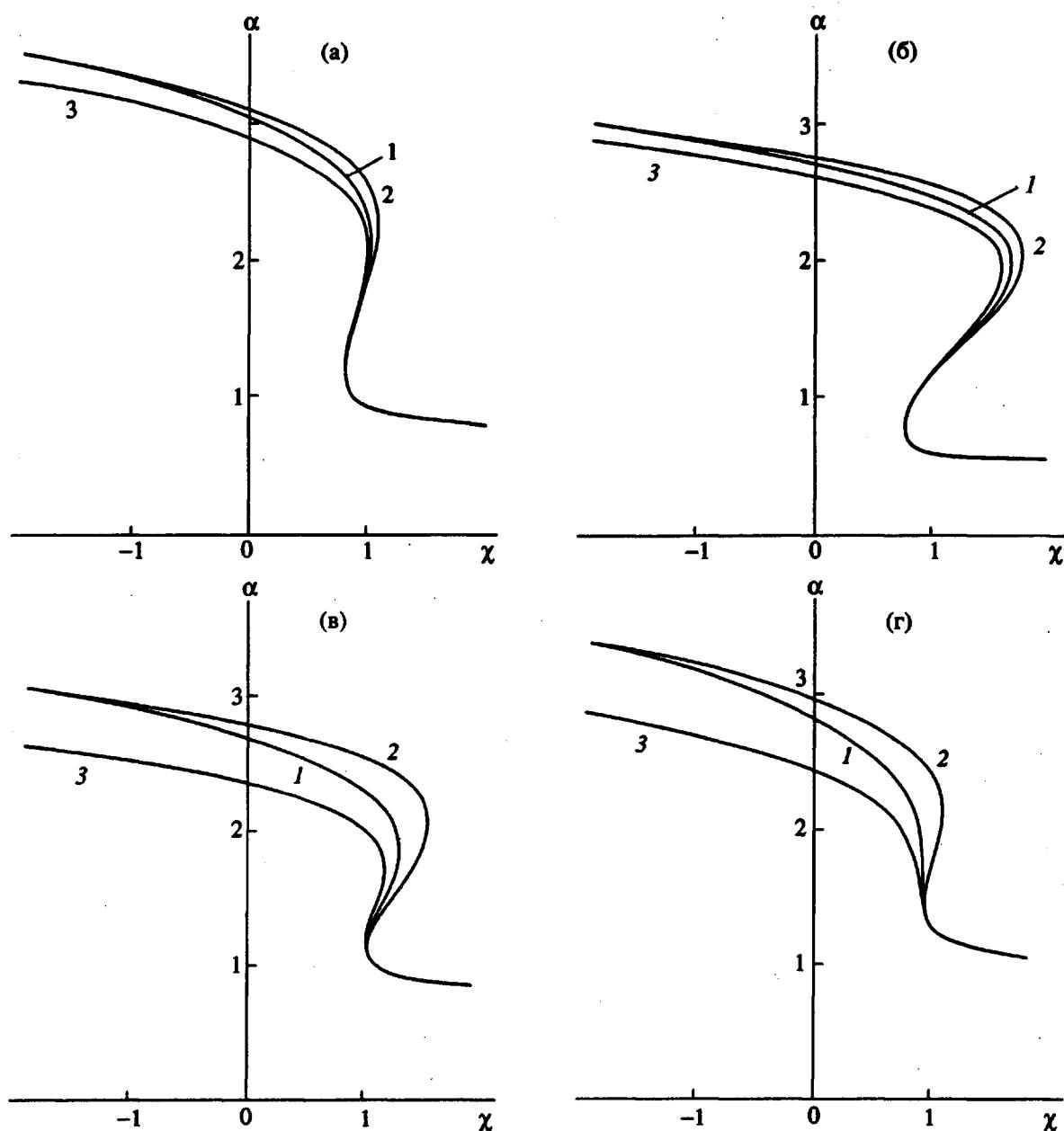


Рис. 3. Зависимости α от χ , вычисленные согласно уравнению (28), при $\bar{m} = 100$, $\sigma = 20$, $\phi_0 = 0.5$ (а); $\sigma = 24$, $\phi_0 = 0.15$ (б) и $\bar{m} = 25$, $\sigma = 10$, $\phi_0 = 0.5$ (в), $\phi_0 = 1$ (г). 1 – набухание полидисперсной сетки (с d , вычисленным согласно уравнению (29)); 2 – отбужжение полидисперсной сетки ($d = d^*$); 3 – набухание сетки с нервущимися связями ($d = 1$).

Пусть σ – число мономерных звеньев между последовательными по цепи заряженными звеньями, тогда свободная энергия F_0 может быть представлена в виде

$$F_0 = \frac{N_{tot}\bar{m}}{\sigma} T \ln \frac{\Phi_N}{\sigma}. \quad (26)$$

Равновесные размеры сетки (равновесное значение коэффициента набухания α) определяется минимизацией выражения (23) по коэффициенту набухания α

$$\frac{\delta F}{\delta \alpha} = 0. \quad (27)$$

Подставив выражения (24) - (26) и (13) - (14) в уравнение (27), с учетом соотношения (20) получим

$$\begin{aligned} & \ln(1 - \Phi_N) + \Phi_N \left(1 - \frac{1}{md^{3/2}} - \frac{1}{\sigma} \right) + \\ & + \chi \Phi_N^2 + \frac{\Phi_0^{2/3} \Phi_N^{1/3}}{md^{5/2}} = 0, \end{aligned} \quad (28)$$

где

$$d = 1 + \frac{2}{3} \frac{\alpha^2}{\bar{m}}. \quad (29)$$

Выражение (28) совпадает с уравнением для набухания однородной полиэлектролитной сетки со средней степенью полимеризации \bar{m} , если в выражении (28) положить $d = 1$ [13].

На рис. 3 изображены кривые набухания полидисперсных полиэлектролитных сеток, содержащих различное число заряженных звеньев. Здесь же приведены кривые набухания сеток с первушиющимися связями. Видно, что амплитуда деколлапса в случае полидисперсных сеток больше, поскольку при деколлапсе часть цепей рвется, что вызывает дополнительное увеличение объема сетки. Чем меньше σ , т.е. чем больше число зарядов на цепях сетки, тем большее напряжение внутри сетки создается противоионами. В результате большее число цепей сетки рвется, что приводит к большему различию между кривыми набухания однородной и полидисперсных со рвущимися связями сеток.

Структура сетки изменяется необратимым образом. Поэтому уменьшение объема такой сетки при ухудшении качества растворителя ("отбухание") описывается уравнением (28), где d не зависит от α и определяется как

$$d = d^* = 1 + \frac{2}{3} \frac{\alpha_{\max}^2}{\bar{m}}. \quad (30)$$

Здесь α_{\max} – максимальное значение коэффициента набухания (коэффициент набухания сетки в растворителе с наименьшим в проводимом эксперименте значением параметра Флори–Хаггинаса χ).

Зависимости α от χ , вычисленные согласно уравнению (28) с d , определяемым уравнением (30), представлены на рис. 3а - 3г (кривые 2). Здесь α_{\max} равно значению α , полученному из уравнений (14) и (28) при $\chi = -2$. Видно, что при отбухании полидисперсной сетки точка коллапса

сдвигается в область более плохого растворителя. Отметим, что смещение невелико в случае слабосшивших сеток: низкое значение Φ_0 и высокое значение \bar{m} . При плотных сетках ($\Phi_0 \sim 1$) и относительно малых степенях полимеризации \bar{m} (случай ω -полимера) это смещение значительно. При некоторых значениях параметров (также соответствующих случаю ω -полимерных сеток) полидисперсная сетка набухает монотонно, но претерпевает фазовый переход первого рода со скачком размеров при отбухании (рис. 3г).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dušek K., Prins W. // Adv. Polym. Sci. 1969. V. 6. № 1. P. 1.
2. Treloar L. The Physics of Rubber Elasticity. Oxford: Clarendon Press, 1975.
3. Flory P.G. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.
4. Праведников А.Н., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1956. V. 109. № 2. Р. 579.
5. Каргин В.А., Кабанов В.А. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 3. С. 520.
6. Каргин В.А., Платэ Н.А. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 3. С. 528.
7. Tatsumi M., Yamamoto S. // Polym. Bull. 1983. V. 10. № 9. Р. 452.
8. Кабанов В.А., Лачинов М.Б., Махаева Е.Е., Стародубцев С.Г., Голубев В.Б. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 10. № 11. С. 1512.
9. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967.
10. Tanaka T. // Polymer. 1979. V. 20. № 5. Р. 1401.
11. Ilavsky M., Hrouz J. // Polym. Bull. 1982. V. 8. № 2. Р. 387.
12. Василевская В.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 316.
13. Khokhlov A.R., Starodubtsev S.G., Vasilevskaya V.V. // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 109. P. 123.
14. De Gennes P.-G. Scaling Concepts in Polymer Physics. New York: Cornell Univ. Press, 1979.

On the Theory of Elasticity and Swelling of Polydisperse Polymer Networks

V. V. Vasilevskaya* and A. N. Semenov**

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

**Moscow State University, Lenin Hills, Moscow, 117234 Russia

Abstract – The theory of elasticity of polydisperse networks formed by chains of greatly different degrees of polymerization is proposed. A case is considered when a part of short chains can be broken due to elastic forces created by longer subchains. Expressions for the elastic free energy and the elastic stress are obtained; the swelling of the networks in solvents of various quality is investigated.