

УДК 541.64:539.3

ТЕОРИЯ ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТИ, УЧИТЫВАЮЩАЯ СМЕЩЕНИЕ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ОГРАНИЧЕНИЙ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ СЕТКИ¹

© 1996 г. Л. С. Присс

Научно-исследовательский институт шинной промышленности
105118 Москва, ул. Буракова, 27

Поступила в редакцию 03.01.95 г.

Показано, что введение предположения о смещении топологических ограничений при деформации сетки приводит к возникновению дополнительных составляющих в выражениях для свободной энергии и возвращающей силы. Вклад этих составляющих зависит от "интенсивности" топологических ограничений, т.е. от величины флуктуаций промежуточных точек цепи в направлении, нормальном к ее контуру. Расчеты ограничены случаем, когда на каждую цепь приходится только по одному топологическому ограничению, что следует рассматривать как первое приближение теории. Удовлетворительное согласие с опытом наблюдается только тогда, когда флуктуации промежуточных точек цепи в направлении, нормальном к ее контуру, достаточно малы, что можно считать свидетельством малости "диаметра трубы" в реальных полимерных сетках.

ВВЕДЕНИЕ

Концепция топологических ограничений в теории высокоэластичности получила в настоящее время практически всеобщее признание. Сущность ее сводится к тому, что в блочном эластомере возможные конформации цепей ограничены присутствием соседей. Цепь может изменять свою конформацию, перемещаясь между соседями, до тех пор, пока она не встретит цепь, находящуюся по отношению к ней в скрещенном положении. Дальнейшее ее перемещение возможно только совместно с этой цепью. Таким образом, каждая цепь находится как бы в некотором эластичном чулке – канале и может флуктуировать только внутри него. Конфигурация такого канала определяется исходной конформацией цепи в момент образования сетки и расположением топологических ограничений (скрещенных цепей). При этом очевидно, что флуктуации промежуточных точек цепи свободны в направлении оси канала и ограничены в направлениях нормальных к его оси. Осью канала естественно считать некоторое среднее положение цепи между топологическими ограничениями.

Описанная ситуация схематически изображена на рис. 1. Жирные точки – узлы сетки, крестики – топологические ограничения. Заштрихованная площадь – пространство, доступное для флуктуаций цепи. Линия, соединяющая узлы – ось канала (в некоторых работах ее называют "примитивным путем"). Рисунок 1а соответствует недеформированному состоянию стеки, рис. 1б –

сетке, растянутой в 2 раза в вертикальном направлении. При построении рис. 1б предполагалось, что топологические ограничения смещаются аффинно, что является не только самым простым, но и наиболее естественным предположением.

При наличии топологических ограничений флуктуации узлов также ограничены, причем вследствие хаотического расположения топологических ограничений, пространство, доступное для их флуктуаций в недеформированном состоянии, в среднем имеет сферическую форму, а при деформации сетки становится эллипсоидальным.

Пространство, доступное для флуктуаций промежуточных точек цепи (заштрихованная площадь на рис. 1), при деформации сетки трансформируется аффинно. Это приводит к двум эффектам. Во-первых, средние положения промежуточных точек цепи в канале смещаются неаффинно. Так, в состоянии, показанном на рис. 1б, отрезок цепи *ab* оказывается сжатым, а отрезок *bc* – растянутым. Звено цепи, среднее положение которого соответствовало точке *b* на рис. 1а благодаря свободе флуктуаций вдоль оси канала переходит не в положение *b* на рис. 1б, полученное аффинной трансформацией рис. 1а, а в некоторое другое положение *b'*. Во-вторых, в деформированном состоянии топологические ограничения на отрезке *ab* больше удалены от оси канала, чем в исходном состоянии, представляя большую возможность для флуктуаций цепи; на отрезке *bc* они "прижаты" к каналу и в значительной степени подавляют возможность флуктуаций в направлении, нормальному к его оси.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09287).

Таким образом, наличие топологических ограничений приводит к трем эффектам, которые не рассматриваются в классической теории высокогоэластичности: изменение области флюктуирования узлов при деформации сетки, неаффинное смещение средних положений промежуточных точек цепи и изменение свободы флюктуаций промежуточных звеньев цепи. В многочисленных вариантах теории высокогоэластичности, описанных в литературе, рассматривается как правило лишь какой-либо один из трех указанных эффектов.

Так, в работе [1] и последующих публикациях Флори рассматривает только изменение подвижности узлов, модели типа "трубки" имитируют изменение свободы флюктуаций промежуточных точек цепи [2], а модель [3] учитывает лишь неаффинное смещение промежуточных звеньев цепи. Здесь нет возможности процитировать все работы, использующие концепцию топологических ограничений, но все они, несмотря на некоторые различия в деталях, могут быть отнесены к одной из упомянутых категорий. Одной из немногих работ, в которой учитываются все стороны влияния топологических ограничений, является работа Хохлова и Терновского [4]. Однако принятая в ней модель слишком схематична, ее расчет требует введения ряда приближений и подгоночных параметров.

В настоящей работе сделана попытка построения теории, учитывающей одновременно неаффинное смещение и изменение свободы флюктуаций промежуточных точек цепи.

МОДЕЛЬ

Будем исходить из модели, использованной нами ранее [3, 5], внеся в нее необходимые корректировки и в первом приближении считая, что на каждую цепь приходится по одному топологическому ограничению. Таким образом, положение цепи и положение канала между двумя соединяемыми ими узлами будет определяться только положением их средних точек. Как показано в работе [6], такое предположение, существенно упрощающее расчеты, оказывается лишь на величинах упругих констант и не влияет на характер зависимости напряжения от деформации.

Сформулируем основные положения модели, схематически изображенной на рис. 2. Здесь жирные точки – узлы сетки (концы цепи). Соединяющий их вектор – $\mathbf{R} = X_i + Y_j + Z_k$. Жирная линия – мгновенная конформация цепи. $\mathbf{r} = x_i + y_j + z_k$ – вектор, соединяющий начало цепи с ее средней точкой. Тонкая линия – ось канала. $\rho = \xi_i + \eta_j + \zeta_k$ – вектор, определяющий положение ее средней точки. Предлагается следующее.

- Концы цепи (узлы сетки) не флюктуируют и смещаются аффинно при деформации.

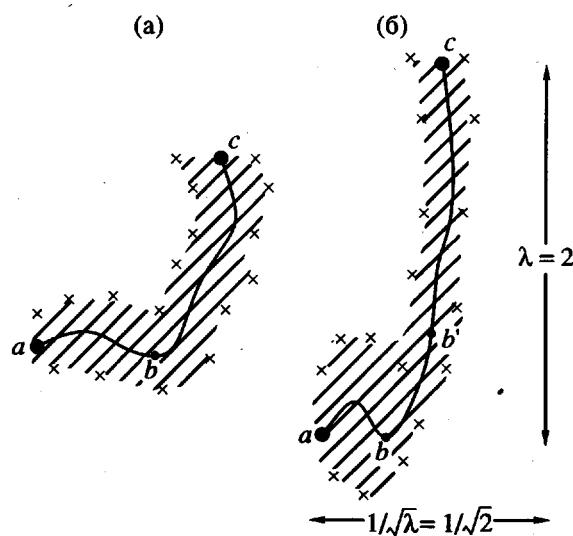


Рис. 1. Цепь сетки среди топологических ограничений до (а) и после деформации (б).

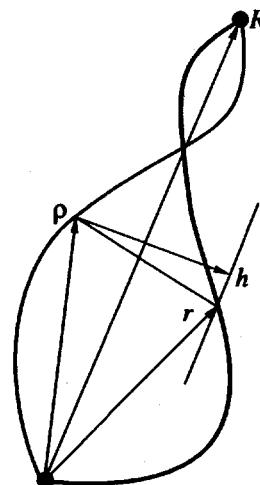


Рис. 2. Схема рассматриваемой модели. Жирная линия – мгновенная конформация цепи, тонкая – ось канала.

2. Функция распределения конформаций канала (вектора ρ) та же, что и для изолированной цепи, закрепленной в тех же точках, т.е.

$$w_{\rho}(\rho) d\rho = \left(\frac{2\gamma}{\pi} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\gamma R^2}{2} \right) \times \\ \times \exp\left\{ -\gamma [\rho^2 + (\mathbf{R} - \rho)^2] \right\} d\rho, \quad (1)$$

где $\gamma = 3/Nl^2$, N – число статистических сегментов в цепи, l – их длина.

- При деформации сетки контур канала (вектор ρ) трансформируется аффинно.

- За направление канала в средней точке принимается направление вектора \mathbf{R} .

5. Цепь (ее средняя точка) свободно флюктуирует в направлении оси канала (т.е. в соответствии с предыдущим предположением в направлении вектора \mathbf{R}).

6. По мере удаления контура цепи от оси канала число состояний цепи убывает, отражая тот факт, что при этом возрастает вероятность встречи цепи с топологическим ограничением. Предполагается, что эта зависимость выражается экспонентой $\exp(-Kh^2)$, где \mathbf{h} – проекция расстояния между средними точками цепи и канала на плоскость, нормальную к оси канала.

7. В соответствии с предположением об аффинном смещении топологических ограничений при деформации сетки, расстояние между цепью и ближайшим топологическим ограничением изменяется пропорционально степени растяжения (сжатия) сетки в направлении вектора \mathbf{h} до и после деформации. Поэтому показатель экспоненты, указанной в п. 6, должен быть умножен на отношение \mathbf{h}''^2/h^2 , где \mathbf{h}'' – вектор, трансформирующийся в \mathbf{h} при аффинной деформации. Таким образом, фактор, определяющий веса конформаций цепи по мере ее удаления от оси канала, при-

обретает вид $\exp(-Kh^2 \frac{\mathbf{h}''^2}{\mathbf{h}^2}) = \exp(-Kh''^2)$.

Последнее положение представляет собой единственное отличие настоящей модели от модели, принятой в работах [3, 5, 6], где флюктуации цепи считались независимыми от деформации сетки.

ТЕОРИЯ

Если образец эластомера деформирован по трем взаимно перпендикулярным направлениям в отношениях λ_1, λ_2 и λ_3 , то в соответствии со сделанными предположениями векторы \mathbf{R} и ρ преобразуются в

$$\begin{aligned}\mathbf{R}' &= \lambda_1 X \mathbf{i} + \lambda_2 Y \mathbf{j} + \lambda_3 Z \mathbf{k} \quad \text{и} \\ \rho' &= \lambda_1 \xi \mathbf{i} + \lambda_2 \eta \mathbf{j} + \lambda_3 \zeta \mathbf{k}\end{aligned}\quad (2)$$

Функция распределения конформаций цепи (вектор \mathbf{r}) имеет вид

$$\begin{aligned}w_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \Omega \exp\{-\alpha[\mathbf{r}^2 + (\mathbf{R}' - \mathbf{r})^2]\} \times \\ &\times \exp(-Kh''^2) d\mathbf{r} = \Omega w(\mathbf{r}) d\mathbf{r},\end{aligned}\quad (3)$$

где $\alpha = 3/Nl^2$, а нормирующий множитель.

$$\Omega = 1 / \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4)$$

Другое обозначение для $3/Nl^2$ здесь введено из чисто технических соображений, смысл которых будет ясен в дальнейшем.

Вторая экспонента в выражении (3), как уже говорилось, определяет массу конформаций цепи

при различных степенях ее отклонения от контура канала. В соответствии с предположениями 6 и 7, сделанными в предыдущем разделе,

$$\begin{aligned}\mathbf{h} &= [\mathbf{R}'[(\mathbf{r} - \rho')\mathbf{R}']] / \mathbf{R}'^2 = \\ &= \mathbf{r} - \rho' - \mathbf{R}'((\mathbf{r} - \rho')\mathbf{R}') / \mathbf{R}'^2\end{aligned}\quad (5)$$

$$\begin{aligned}\mathbf{h}'' &= \left(\frac{h_x}{\lambda_1}\right)\mathbf{i} + \left(\frac{h_y}{\lambda_2}\right)\mathbf{j} + \left(\frac{h_z}{\lambda_3}\right)\mathbf{k} = \\ &= \mathbf{r}'' - \rho - \mathbf{R}((\mathbf{r} - \rho')\mathbf{R}') / \mathbf{R}'^2,\end{aligned}\quad (6)$$

где

$$\mathbf{r}'' = \frac{x}{\lambda_1}\mathbf{i} + \frac{y}{\lambda_2}\mathbf{j} + \frac{z}{\lambda_3}\mathbf{k} \quad (7)$$

Энтропия рассматриваемой цепи при заданном положении канала и вектора \mathbf{R} может быть представлена как сумма двух составляющих:

$$\begin{aligned}s_1 &= -k\alpha[\langle \mathbf{r}^2 \rangle + \langle (\mathbf{R}' - \mathbf{r})^2 \rangle] = \\ &= -k\alpha \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} [\mathbf{r}^2 + (\mathbf{R}' - \mathbf{r})^2] w_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= -k\alpha \frac{d}{d\alpha} \ln \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -k\alpha \frac{d}{d\alpha} \ln J,\end{aligned}\quad (8)$$

где k – постоянная Больцмана и

$$J = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (9)$$

Складывая показатели экспонент в $w(\mathbf{r})$, получаем

$$\begin{aligned}w(\mathbf{r}) &= \exp\{-B(x, y, z, 1)\} = \\ &= \exp\left\{-\left[2\alpha + \frac{K}{\lambda_1^2} + \frac{K}{\mathbf{R}'^2} \left(\frac{\mathbf{R}^2}{\mathbf{R}'^2} \lambda_1^2 - 2\right) X^2\right] x^2 - \right. \\ &\quad \left.- \left[2\alpha + \frac{K}{\lambda_2^2} + \frac{K}{\mathbf{R}'^2} \left(\frac{\mathbf{R}^2}{\mathbf{R}'^2} \lambda_2^2 - 2\right) Y^2\right] y^2 - \right. \\ &\quad \left.- \left[2\alpha + \frac{K}{\lambda_3^2} + \frac{K}{\mathbf{R}'^2} \left(\frac{\mathbf{R}^2}{\mathbf{R}'^2} \lambda_3^2 - 2\right) Z^2\right] z^2 - \right. \\ &\quad \left.- 2 \frac{K}{\mathbf{R}'^2} \left(\frac{\mathbf{R}^2}{\mathbf{R}'^2} \lambda_1 \lambda_2 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right) XYxy - \right. \\ &\quad \left.- 2 \frac{K}{\mathbf{R}'^2} \left(\frac{\mathbf{R}^2}{\mathbf{R}'^2} \lambda_2 \lambda_3 - \frac{\lambda_2}{\lambda_3} - \frac{\lambda_3}{\lambda_2}\right) YZyz - \right. \\ &\quad \left.- 2 \frac{K}{\mathbf{R}'^2} \left(\frac{\mathbf{R}^2}{\mathbf{R}'^2} \lambda_1 \lambda_3 - \frac{\lambda_1}{\lambda_3} - \frac{\lambda_3}{\lambda_1}\right) XZxz - 2p_x x - 2p_y y - \right. \\ &\quad \left.- 2p_z z\right\} \quad (10)\end{aligned}$$

$$-2p_z z + 2K \frac{(\rho \mathbf{R})(\rho' \mathbf{R}')}{\mathbf{R}'^2} - K \frac{(\rho' \mathbf{R}')^2 \mathbf{R}^2}{\mathbf{R}'^4} - \\ - K \rho^2 - \alpha \mathbf{R}'^2 \Big\},$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= \frac{K}{\mathbf{R}'^2} (\rho' \mathbf{R}') \mathbf{R}'' - K \rho'' + \\ &+ \left[\frac{K}{\mathbf{R}'^2} (\rho \mathbf{R}) - \frac{K}{\mathbf{R}'^2 \mathbf{R}'} (\rho' \mathbf{R}') - \alpha \right] \mathbf{R}' \end{aligned} \quad (11)$$

$$\mathbf{R}'' = \frac{X}{\lambda_1} \mathbf{i} + \frac{Y}{\lambda_2} \mathbf{j} + \frac{Z}{\lambda_3} \mathbf{k}, \quad \rho'' = \frac{\xi}{\lambda_1} \mathbf{i} + \frac{\eta}{\lambda_2} \mathbf{j} + \frac{\zeta}{\lambda_3} \mathbf{k} \quad (12)$$

Для вычисления J показатель экспоненты в выражении (10) надо привести к диагональному виду. Это можно сделать, например, методом Якоби [7], рассматривая $B(x, y, z, 1)$ как квадратичную форму четырех переменных, последняя из которых равна единице. Диагонализированная квадратичная форма имеет вид

$$B(x', y', z', 1) = D_1 x'^2 + \frac{D_2}{D_1} y'^2 + \frac{D_3}{D_2} z' + \frac{D_4}{D_3}, \quad (13)$$

где D_i – угловые миноры i -го порядка матрицы исходной квадратичной формы.

Якобиан проведенного преобразования равен единице. Поэтому

$$J = (\pi^{3/2} / \sqrt{D_3}) \exp[-(D_4/D_3)] \quad (14)$$

$$s_1 = k \left[\frac{1}{2d \ln \alpha} \ln D_3 + \frac{d}{d \ln \alpha} \left(\frac{D_4}{D_3} \right) \right] \quad (15)$$

Полученное выражение для s_1 должно быть затем усреднено по всем возможным положениям канала (вектор ρ), по всевозможным ориентациям вектора \mathbf{R} и по его модулю. Так как дифференцирование и интегрирование – взаимно перестановочные операции, целесообразно в формулу (15) подставить более компактное выражение для D_4 , которое получается после усреднения D_4 по ρ (D_3 от ρ не зависит).

Используя функцию распределения (1), находим

$$\begin{aligned} \langle \xi \rangle &= \frac{X}{2}, \quad \langle \eta \rangle = \frac{Y}{2}, \quad \langle \zeta \rangle = \frac{Z}{2}, \\ \langle \xi^2 \rangle &= \frac{X^2}{4} + \frac{1}{4\gamma}, \quad (16) \\ \langle \eta^2 \rangle &= \frac{Y^2}{4} + \frac{1}{4\gamma}, \quad \langle \zeta^2 \rangle = \frac{Z^2}{4} + \frac{1}{4\gamma} \end{aligned}$$

Вычисления миноров D_3 и D_4 достаточно громоздки, и здесь нет возможности воспроизвести

их детали. Укажем только, что помимо выражений (16) при этих вычислениях были использованы тождества

$$\begin{aligned} \mathbf{R}'''^2 - I_1 \mathbf{R}'^2 - \mathbf{R}''^2 + I_2 \mathbf{R}^2 &\equiv 0 \quad \text{и} \\ \mathbf{R}^{IV^2} - \mathbf{R}''^2 I_2 + I_1 \mathbf{R}^2 - \mathbf{R}^2 &\equiv 0 \end{aligned} \quad (17)$$

и некоторые другие соотношения. Здесь первый и второй инварианты деформации

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad \text{и} \quad I_2 = 1/\lambda_1^2 + 1/\lambda_2^2 + 1/\lambda_3^2 \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{R}''' &= \lambda_1^2 \mathbf{i} + \lambda_2^2 \mathbf{j} + \lambda_3^2 \mathbf{k}, \\ \mathbf{R}^{IV} &= \frac{X}{\lambda_1^2} \mathbf{i} + \frac{Y}{\lambda_2^2} \mathbf{j} + \frac{Z}{\lambda_3^2} \mathbf{k} \end{aligned} \quad (19)$$

Окончательные выражения для D_3 и D_4 имеют вид

$$D_3 = 8\alpha^3 + 4\alpha^2 K \left(I_2 - \frac{\mathbf{R}^2}{\mathbf{R}'^2} \right) + 2\alpha K^2 \frac{\mathbf{R}'''^2}{\mathbf{R}'^2} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \langle D_4 \rangle_p &= \left[\frac{1}{2} \alpha \mathbf{R}'^2 + K \langle g^2 \rangle_p \right] D_3 + \\ &+ \frac{\alpha^2 K^2}{\gamma} \left(\frac{\mathbf{R}^4 \mathbf{R}'''^2}{\mathbf{R}'^6} - \frac{\mathbf{R}''^2 \mathbf{R}'''^2}{\mathbf{R}'^4} + \frac{\mathbf{R}^2}{\mathbf{R}'^2} - I_2 \right) - \\ &- \frac{\alpha K^3}{2\gamma} \left(\frac{\mathbf{R}^2 \mathbf{R}'''^4}{\mathbf{R}'^6} - \frac{\mathbf{R}'''^2}{\mathbf{R}'^2} \right) \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь

$$\langle g^2 \rangle_p = \frac{1}{4\gamma} \left(\frac{\mathbf{R}^2 \mathbf{R}'''^2}{\mathbf{R}'^4} + 1 \right),$$

а угловые скобки с индексом p означают усреднение по всем положениям вектора ρ .

Из выражения (21) ясно, почему в распределениях (1) и (3) одна и та же величина $3/Nl^2$ обозначена по-разному. Величина α в выражении (8) используется как параметр, по которому производится дифференцирование при вычислении энтропии цепи, а γ возникает только в процессе усреднения полученного выражения по ρ . После проведения дифференцирования они должны быть приравнены.

Из формул (20) и (21) следует, что

$$\begin{aligned} \frac{\langle D_4 \rangle_p}{D_3} &= \frac{1}{2} \alpha \mathbf{R}'^2 + K \langle g^2 \rangle_p + \\ &+ \frac{K}{2\gamma} \{ \beta (\mathbf{R}^4 \mathbf{R}'''^2 - \mathbf{R}''^2 \mathbf{R}'''^2 + \mathbf{R}^2 \mathbf{R}'^4 - I_2 \mathbf{R}'^6) - \\ &- \frac{1}{2} (\mathbf{R}^2 \mathbf{R}'''^4 + \mathbf{R}'^4 \mathbf{R}'''^2) \} / \{ \mathbf{R}'^4 \times \\ &\times [4\beta^2 \mathbf{R}'^2 + 2\beta (I_2 \mathbf{R}'^2 - \mathbf{R}^2) + \mathbf{R}'''^2] \}, \end{aligned} \quad (22)$$

где $\beta = \alpha/K$. Очевидно, что дифференцирование по $\ln\beta$ эквивалентно дифференцированию по $\ln\alpha$.

До сих пор мы рассматривали общий случай, когда соотношение между коэффициентами расстяжения по главным направлениям было произвольным. Ограничимся теперь случаем одноосной деформации, когда $\lambda_3 = \lambda$, $\lambda_1 = \lambda_2 = 1/\sqrt{\lambda}$, $Z^2 = R_0^2 \cos^2 \vartheta = R_0^2 u^2$ и $X^2 + Y^2 = R_0^2 \sin^2 \vartheta = R_0^2 (1 - u^2)$ (ϑ – угол между направлением деформации и вектором \mathbf{R}). Тогда

$$\begin{aligned} D_3 &= 2K^3 \frac{\beta q}{R^2 \lambda^3} [(2\beta\lambda^2 + 1) + a(q\lambda^2 + 1)u^2] = \\ &= 2K^3 \frac{\beta q}{R^2 \lambda^3} (c + du^2) \end{aligned} \quad (23)$$

$$\frac{1}{2}k \frac{d}{d \ln \beta} \ln D_3 = \frac{1}{2}k \left\{ 1 + \frac{2\beta}{q} + \frac{2\beta\lambda^2(1 + au^2)}{c + du^2} \right\}. \quad (24)$$

Здесь для краткости введены обозначения

$$\begin{aligned} a &= \lambda^3 - 1, \quad q = 2\beta + \lambda, \quad c = 2\beta\lambda^2 + 1, \\ d &= a(q\lambda^2 + 1), \quad b = \lambda^3 + 1 \end{aligned} \quad (25)$$

Заметим, что выражение для $d \ln D_3 / d \ln \beta$ не зависит от расстояния между концами цепи в недеформированном состоянии $R_0 = |\mathbf{R}|$. Выразив \mathbf{R}^2 , \mathbf{R}''^2 и \mathbf{R}'''^2 через u^2 и произведя необходимые преобразования, находим

$$\begin{aligned} \frac{\langle D_4 \rangle_p}{D_3} &= \frac{1}{2} \alpha R_0^2 \left[\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) u^2 + \frac{1}{\lambda} \right] + K g^2 - \\ &- \frac{K}{2\gamma} \left[\frac{1}{2} \frac{abu^2 + b^2 + 1}{c + du^2} - \frac{b\lambda^3}{(1 + au^2)(c + du^2)} + \right. \\ &\left. + \frac{1}{2} \frac{\lambda^6}{1 + au^2 c + du^2} + \beta \frac{a(1 - u^2)}{qc + du^2} \right] \end{aligned} \quad (26)$$

Дифференцирование этого выражения по $\ln\beta$ и приравнивание $\gamma/K = \beta$, дает

$$\begin{aligned} \frac{d}{d \ln \beta} \left(\frac{\langle D_4 \rangle_p}{D_3} \right) &= \frac{1}{2} \alpha R_0^2 \left[\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) u^2 + \frac{1}{\lambda} \right] + \\ &+ \frac{\lambda^2(abu^2 + b^2 + 1)(1 + au^2)}{2(c + du^2)^2} - \frac{b\lambda^5}{(c + du^2)^2} + \\ &+ \frac{\lambda^8}{2(1 + au^2)(c + du^2)} - \frac{\lambda a(1 - u^2)}{2q^2(c + du^2)} + \\ &+ \beta \frac{a\lambda^2(1 + au^2)(1 - u^2)}{q(c + du^2)} \end{aligned} \quad (27)$$

Здесь также все слагаемые, за исключением первого, не зависят от R_0 .

Усреднение по всем возможным ориентациям вектора \mathbf{R} сводится к интегрированию выражений (24) и (27) по u в пределах от 0 до 1. Эта процедура несколько различна для растяжения ($\lambda > 1$, $a > 0$) и сжатия ($\lambda < 1$, $a < 0$). Произведя такое усреднение и умножив полученные результаты на число цепей в единице объема v и на абсолютную температуру T , получим выражения для двух составляющих свободной энергии деформированной сетки.

В случае растяжения

$$\begin{aligned} F_{1p} &= \frac{vkT}{2} \times \\ &\times \left[1 + \frac{2\beta}{q} + \frac{2\beta\lambda^2}{q\lambda^2 + 1} + \frac{2\beta\lambda^5}{(q\lambda^2 + 1)\sqrt{cd}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{d}{c}} \right] \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} F_{2p} &= \frac{vkT}{2} \left(\frac{R_0^2}{Nl^2} \right) \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) + \\ &+ \frac{vkT}{2} \left\{ \left[\frac{\lambda^2}{2q^2} + \frac{\beta^2\lambda^4}{qc(q\lambda^2 + 1)} \right] - \frac{2\beta\lambda^4}{a(q\lambda^2 + 1)} \times \right. \\ &\times \left[2 - \beta\lambda^2 \left(\frac{1}{q\lambda^2 + 1} + \frac{1}{c} \right) \right] \sqrt{\frac{d}{c}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{d}{c}} + \\ &\left. + \frac{\lambda^2}{2\sqrt{a}} \operatorname{arctg} \sqrt{a} \right\} \end{aligned} \quad (29)$$

В случае сжатия

$$\begin{aligned} F_{1c} &= \frac{vkT}{2} \times \\ &\times \left[1 + \frac{2\beta}{q} + \frac{2\beta\lambda^2}{q\lambda^2 + 1} + \frac{\beta\lambda^5}{(q\lambda^2 + 1)\sqrt{cd}} \ln \frac{\sqrt{c} + \sqrt{d}}{\sqrt{c} - \sqrt{d}} \right] \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} F_{2c} &= \frac{vkT}{2} \left(\frac{R_0^2}{Nl^2} \right) \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) + \\ &+ \frac{vkT}{2} \left\{ \frac{\lambda^2}{2q^2} + \frac{\beta^2\lambda^4}{qc(q\lambda^2 + 1)} + \frac{\beta\lambda^4}{a'(q\lambda^2 + 1)} \times \right. \\ &\times \left[2 - \beta\lambda^2 \left(\frac{1}{q\lambda^2 + 1} + \frac{1}{c} \right) \right] \sqrt{\frac{d}{c}} \ln \frac{\sqrt{c} - \sqrt{d}}{\sqrt{c} + \sqrt{d}} + \\ &\left. + \frac{\lambda^2}{4\sqrt{a'}} \ln \frac{1 + \sqrt{a'}}{1 - \sqrt{a'}} \right\} \end{aligned} \quad (31)$$

В двух последних выражениях использованы обозначения

$$a' = 1 - \lambda^3 \quad \text{и} \quad d' = a'(q\lambda^2 + 1)$$

Дифференцирование этих выражений по λ дает величину возвращающей силы f при растяжении и сжатии. Однако прежде чем получить выражение для f и сопоставить расчеты с опытом полезно проанализировать полученные результаты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде всего постараемся уяснить физический смысл отдельных слагаемых. Смысл первого слагаемого в уравнениях (29) и (31) очевиден. Это "классический" член и R_0^2/Nl^2 не что иное как фронт-фактор. Остальные слагаемые обусловлены топологическими ограничениями. При этом важно заметить, что они не содержат фронт-фактора.

Составляющая свободной энергии F_1 связана с дисперсией величины $[\mathbf{r}^2 + (\mathbf{R}' - \mathbf{r})^2]$, обусловленной флуктуациями средней точки цепи, и зависит от степени ограниченности этих флуктуаций. Поскольку, согласно принятой модели, степень этой ограниченности меняется с деформацией, то F_1 зависит от λ . В классической теории "теневых" цепей и в предложенном нами ранее варианте теории [3, 5] такая составляющая также имеет место, но вследствие независимости флуктуаций от деформации не вносит вклада в возвращающую силу.

Выражение в квадратных скобках в формулах (28) и (30) представляет собой эффективное число степеней свободы средней точки цепи μ . Когда $\beta \rightarrow 0$ ($K \rightarrow \infty$), цепь "прижата" к каналу, и средняя точка может флуктуировать только вдоль канала ($\mu = 1$). Если $\beta \rightarrow \infty$, цепь свободна и выражение в квадратных скобках в формулах (28) и (30) стремится к трем. Вне зависимости от величины β при $\lambda \rightarrow \infty$ все цепи ориентируются в направлении растяжения, а топологические ограничения, вследствие поперечной контракции "прижимают" цепь к каналу, оставляя ей только одну степень свободы. Иначе обстоит дело в случае бесконечно большого сжатия ($\lambda \rightarrow 0$). В этом случае топологические ограничения "прижимают" цепь к каналу в направлении сжатия, но удаляются от нее бесконечно далеко в плоскости, нормальной к этому направлению, предоставляя таким образом средней точке цепи две степени свободы.

Конечно, зависимость μ от λ существенно изменяется с величиной β , как это демонстрируется рис. 3. Видно, что указанные выше предельные значения μ достигаются только при практически неосуществимых степенях деформации. В области же умеренных деформаций ($0.7 < \lambda < 1.5$) μ зависит от λ достаточно слабо. Интересно отметить, что когда в исходном состоянии $\mu = 2$ (пре-

дельное значение при сжатии), то при уменьшении λ величина μ сначала уменьшается и только при $\lambda = 0.3$ начинает расти. Аналогичная картина наблюдается и при $\beta = 0.5$ ($\mu = 1.18$ в исходном состоянии). Однако в этом случае μ лишь незначительно падает с возрастанием степени сжатия и при $\lambda = 0.7$ проходит через минимум. Таким образом, при $\lambda > 0.7$ $d\mu/d\lambda$ положительно, а при $\lambda > 1$ – отрицательно. Это соответствует тому, что вклад, связанный с F_1 , в приведенное напряжение $f^* = f/(\lambda - 1/\lambda^2)$ при $\lambda > 0.7$ отрицателен для всех β . При $\lambda < 0.7$ (или меньше, в зависимости от величины β) $d\mu/d\lambda$ меняет знак и соответствующий вклад в f^* становится положительным.

Выражения в фигурных скобках в формулах (29) и (31) отражают вклад в свободную энергию неаффинности деформаций субмолекул. Их значения быстро уменьшаются с увеличением β и при $\beta \rightarrow \infty$ (свободные цепи) обращаются в ноль. При $\beta = 0$ (цепь "прижата" к каналу) рассматриваемые выражения обращаются в соотношения, полученные ранее [3, 5].

$$F_{2p} = \frac{1}{2\lambda} + \frac{\lambda^2}{2\sqrt{a}} \operatorname{arctg} \sqrt{a} \quad (32)$$

при растяжении и

$$F_{2c} = \frac{1}{2\lambda} + \frac{\lambda^2}{4\sqrt{a}} \ln \frac{1 + \sqrt{a'}}{1 - \sqrt{a'}} \quad (33)$$

при сжатии.

Дифференцирование F_1 и F_2 по λ дает следующие выражения для составляющих возвращаю-

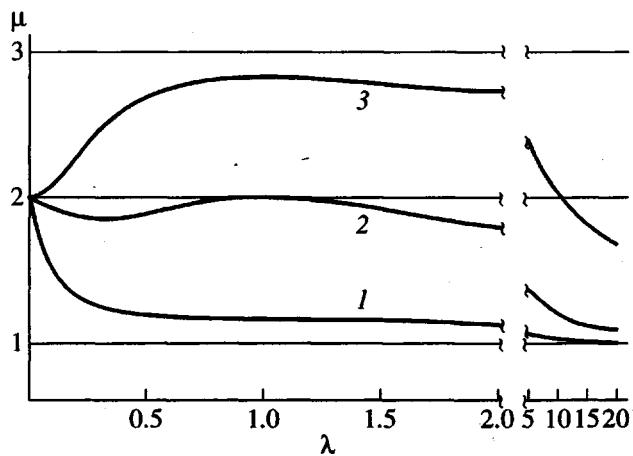


Рис. 3. Зависимость эффективного числа степеней свободы промежуточной точки цепи μ от степени деформации сетки при $\beta = 0.05$ (1), 0.5 (2) и 5 (3).

щей силы:

$$f_{1p} = \frac{dF_1}{d\lambda} = v k T \beta \left\{ -\frac{1}{q^2} + \frac{1}{q \lambda (q \lambda^2 + 1)} \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{1}{c} + \frac{3 \lambda^3}{2 a} + \frac{(2 q \lambda^2 - 1)(2 - \lambda^3)}{2(q \lambda^2 + 1)} \right] + \right. \quad (34)$$

$$+ \frac{\lambda^4}{2(q \lambda^2 + 1) \sqrt{cd}} \left[2 + 3 \frac{2 - \lambda^3}{q \lambda^2 + 1} + \frac{2}{c} - \frac{3 \lambda^3}{a} \right] \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{d}{c}} \}$$

$$f_{1c} = \frac{dF_{1c}}{d\lambda} = v k T \beta \left\{ -\frac{1}{q^2} + \frac{1}{q \lambda (q \lambda^2 + 1)} \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{1}{c} - \frac{3 \lambda^3}{2 a'} + \frac{(2 q \lambda^2 - 1)(2 - \lambda^3)}{2(q \lambda^2 + 1)} \right] + \right. \quad (35)$$

$$+ \frac{\lambda^4}{4(q \lambda^2 + 1) \sqrt{cd}} \left[2 + 3 \frac{2 - \lambda^3}{q \lambda^2 + 1} + \frac{2}{c} + \frac{3 \lambda^3}{a'} \right] \times \\ \times \ln \frac{\sqrt{c} + \sqrt{d}}{\sqrt{c} - \sqrt{d}}$$

$$f_{2p} = \frac{dF_{2p}}{d\lambda} = v k T \left(\frac{R_0^2}{Nl^2} \right) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) + \frac{v k T}{2} \times \\ \times \left\{ \frac{1}{2q^2} - \frac{\lambda}{q^3} - \frac{\beta \lambda^3}{qc(q \lambda^2 + 1)} \left(\frac{\lambda}{q} - \frac{2}{c} + \frac{\lambda^3 - 2}{q \lambda^2 + 1} \right) - \right. \\ \left. - \frac{2\beta}{aq(q \lambda^2 + 1)} \left[2 - \beta \lambda^2 \left(\frac{1}{q \lambda^2 + 1} + \frac{1}{c} \right) \right] \times \right. \\ \left. \times \left[6\lambda^3(\beta + \lambda) - \frac{4\beta \lambda^3 a}{c} \right] \right\} - \frac{v k T}{2} \left\{ \frac{\beta \lambda^3}{2a(q \lambda^2 + 1)} \times \right. \quad (36)$$

$$\times \left[\left(2 - \frac{3 \lambda^3}{a} - \frac{\lambda^3 - 2}{q \lambda^2 + 1} \right) \left(4 - \frac{2\beta \lambda^2}{q \lambda^2 + 1} - \frac{2\beta \lambda^2}{c} \right) + \right. \\ \left. + 2\lambda^2 \left(\frac{\lambda^3 - 2}{(q \lambda^2 + 1)^2} - \frac{2}{c} \right) \right] \sqrt{\frac{d}{c}} - \frac{\beta \lambda^3}{2a(q \lambda^2 + 1)} \times \\ \times \left[2 - \beta \lambda^2 \left(\frac{1}{q \lambda^2 + 1} + \frac{1}{c} \right) \right] \left[\frac{6\lambda^3(\beta + \lambda)}{c} - \frac{4\beta \lambda^5 a}{c^2} \right] \times \\ \times \sqrt{\frac{c}{d}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{d}{c}} + \frac{v k T}{2} \left(\frac{3\lambda}{4a} + \frac{\lambda^4 - 4\lambda}{4a\sqrt{a}} \right) \operatorname{arctg} \sqrt{a}$$

$$f_{2c} = \frac{dF_{2c}}{d\lambda} = v k T \left(\frac{R_0^2}{Nl^2} \right) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) + \frac{v k T}{2} \times \\ \times \left\{ \frac{1}{2q^2} - \frac{\lambda}{q^3} - \frac{\beta \lambda^3}{qc(q \lambda^2 + 1)} \left(\frac{\lambda}{q} - \frac{2}{c} + \frac{\lambda^3 - 2}{q \lambda^2 + 1} \right) + \right.$$

$$+ \frac{2\beta}{a'q(q \lambda^2 + 1)} \left[2 - \beta \lambda^2 \left(\frac{1}{q \lambda^2 + 1} + \frac{1}{c} \right) \right] \times \\ \times \left[6\lambda^3(\beta + \lambda) + \frac{4\beta \lambda a'}{c} \right] + \frac{v k T}{2} \left\{ \frac{\beta \lambda^3}{4a'(q \lambda^2 + 1)} \times \right. \\ \times \left[\left(2 + \frac{3 \lambda^3}{a'} - \frac{\lambda^3 - 2}{q \lambda^2 + 1} \right) \left(4 - \frac{2\beta \lambda^2}{q \lambda^2 + 1} - \frac{2\beta \lambda^2}{c} \right) + \right. \\ \left. + 2\lambda^2 \left(\frac{\lambda^3 - 2}{(q \lambda^2 + 1)^2} - \frac{2}{c} \right) \right] \sqrt{\frac{d}{c}} - \frac{\beta \lambda^3}{4a'(q \lambda^2 + 1)} \times \\ \times \left[2 - \beta \lambda^2 \left(\frac{1}{q \lambda^2 + 1} + \frac{1}{c} \right) \right] \left[\frac{6\lambda^3(\beta + \lambda)}{c} + \frac{4\beta \lambda^5 a'}{c^2} \right] \times \\ \times \sqrt{\frac{c}{d}} \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{\sqrt{c} + \sqrt{d}}{\sqrt{c} - \sqrt{d}} - \frac{v k T}{2} \left(\frac{3\lambda}{4a'} - \frac{4\lambda - \lambda^4}{8a'\sqrt{a}} \ln \frac{1 + \sqrt{a'}}{1 - \sqrt{a'}} \right) \right\}$$

Мы рассмотрим здесь только составляющие силы, обусловленные топологическими ограничениями, т.е. соотношения (34), (35) и (36), (37) без первого слагаемого (классический член). На рис. 4 показаны зависимости $f_2^* = f_2 / (\lambda - 1/\lambda^2)$ от $1/\lambda$ без классического члена для различных значений β . Все они имеют нелинейный характер как в области растяжения, так и в области сжатия. Исключение составляет лишь значение $\beta = 0$. В этом случае зависимость f_2^* от $1/\lambda$ в области растяжения практически линейна, что соответствует данным многочисленных экспериментальных наблюдений и результату, полученному ранее [4, 6]. Для $\beta = 0.5$ и более зависимость f_2^* от $1/\lambda$ проходит через максимум, и в области сжатия величина f_2^* становится отрицательной.

Добавление f_1^* несколько изменяет картину: зависимости полного приведенного напряжения $f^* = f_1^* + f_2^*$ (опять же без классического члена) от $1/\lambda$, показанные на рис. 5, близки к линейным в области растяжения при $\beta \leq 0.03$. При этом зависимость f^* от $1/\lambda$ становится более пологой в области сжатия по сравнению со случаем $\beta = 0$. При $\beta = 0.05$ зависимость заметно отклоняется от линейной в области растяжения. При дальнейшем увеличении β это отклонение растет и при достаточно больших β величина f^* становится отрицательной.

Следует подчеркнуть, что численные значения возвращающей силы, обусловленной топологическими ограничениями, не следует сопоставлять с реально наблюдаемыми на опыте вследствие упрощенности модели (одно топологическое ограничение). Здесь можно говорить лишь о форме зависимостей напряжения от деформации.

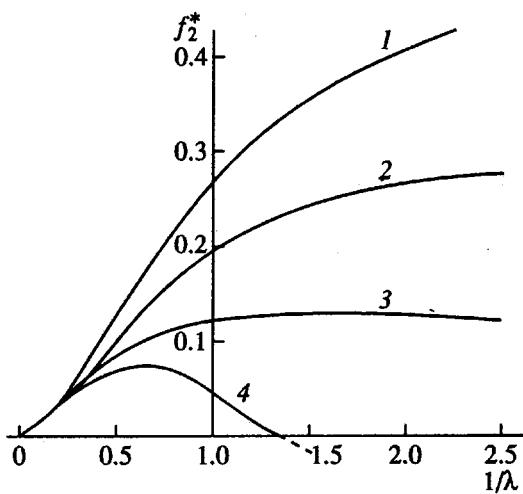


Рис. 4. Зависимость составляющей приведенного напряжения f_2^* , обусловленной нарушением аффинности деформации субцепей сетки, от $1/\lambda$ при $\beta = 0$ (1), 0.02 (2), 0.05 (3) и 0.5 (4).

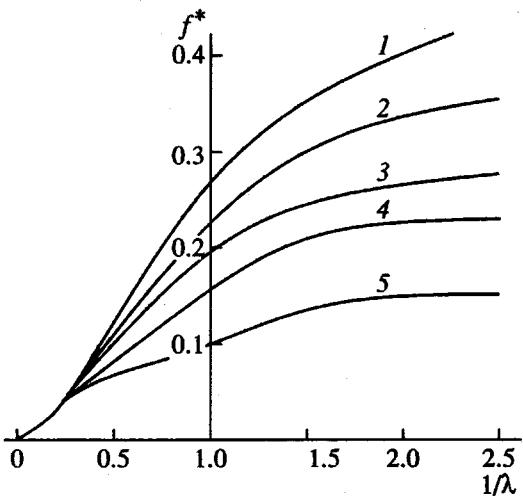


Рис. 5. Зависимость составляющей приведенного напряжения f^* , связанной с наличием топологических ограничений, от $1/\lambda$ при $\beta = 0$ (1), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.03 (4) и 0.05 (5).

Theory of Rubberlike Elasticity Modified to Allow for the Deformation-Induced Rearrangement of Topological Constraints in Polymer Networks

L. S. Priss

Research Institute of Tire Industry
ul. Burakova 27, Moscow, 105118 Russia

Abstract—An assumption that topological constraints may rearrange during deformation of polymer networks leads to the appearance of additional components in expressions for the free energy and the restoring force. The contribution of these components depends on the “efficiency” of topological constraints, that is, on the magnitude of fluctuations of intermediate points of the chain in the direction normal to the chain contour. The calculation is restricted to the case of a single topological constraint per chain, which is the first approximation of the theory. A satisfactory agreement of the theory with experiment is observed only when fluctuations in the normal direction at intermediate points of the chain are sufficiently small, which can be treated as indication of small “tube diameter” in real polymer networks.

Таким образом, удовлетворительное согласие с опытом (согласно которому зависимости f_2^* от $1/\lambda$ линейны в области растяжения) наблюдается только при малых β . Если исходные положения предложенной модели верны, то этот результат можно рассматривать как свидетельство сильной ограниченности флуктуаций цепей в направлениях, нормальных к их контуру в реальных полимерных сетках. Мы не рассчитываем здесь величины этих флуктуаций, но качественным свидетельством их малости могут служить значения числа степеней свободы средней точки цепи μ . Они равны 1.039, 1.077 и 1.113 соответственно для $\beta = 0.01, 0.02$ и 0.03 . Это, по-видимому, один из наиболее интересных выводов настоящей работы.

Может возникнуть вопрос, не появятся ли затруднения при описании упругих свойств набухших резин, поскольку, согласно принятой модели, набухание должно увеличивать β и в то же время должен сохраняться характер деформационных зависимостей типа Муни – Ривлина. Предварительные оценки показали, что эти опасения неосновательны. Большие значения β (например, 5) соответствуют практически полному отсутствию топологических ограничений, что возможно лишь в сильно набухших цепях, когда молекулярные клубки не перекрываются между собой.

Автор выражает искреннюю признательность В.Ф. Попову за обсуждение результатов работы и за тот труд, который он взял на себя по проверке содержащихся в ней вычислений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 5720.
2. Gaylord R.Y. // Polym. Eng. Sci. 1979. V. 19. P. 263.
3. Priss L.S. // J. Polym. Mater. 1980. V. 8. P. 99.
4. Терновский Ф.Ф., Хохлов А.Р. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1986. Т. 90. С. 1249.
5. Присс Л.С. // Междунар. конф. по каучуку и резине. Киев, 1978. Препринт А2.
6. Priss L.S. // Pure and Appl. Chem. 1981. V. 53. P. 1581.
7. Мишина А.П., Проскуряков И.В. Высшая алгебра. М.: Наука, 1965.