

УДК 541.64:539.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЕВ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА ОКОЛО ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ¹

© 2008 г. А. Л. Свистков*, Л. А. Комар*, Г. Heinrich**, Б. Lauke**

*Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук
614013 Пермь, ул. Ак. Королева, 1

**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.
Hohe Straße 6, 01069 Dresden, Germany

Предложена теория появления ориентированных слоев около поверхностей наполнителя в полимерных нанокомпозитах. В основу ее положено предположение о том, что малые ориентированные области полимера влияют на состояние соседних областей и стремятся ориентировать в них цепи полимера. В результате происходит передача этого влияния от точки к точке, что вызывает распространение ориентированного слоя в полимерном нанокомпозите на значительное расстояние от поверхности наполнителя. При этом около частиц наполнителя возможно появление полимера в двумерно ориентированном состоянии, которое передается соседним областям и приводит к появлению слоя около наполнителя с особыми механическими свойствами.

Важную роль в формировании механических свойств полимерных нанокомпозитов играют слои, образующиеся около поверхности частиц наполнителя и имеющие толщину в несколько нанометров [1–3]. Интерес к исследованию их влияния на механическое поведение полимерных систем усиливается [4–8], несмотря на то, что гипотеза об их существенной роли обсуждается в литературе не одно десятилетие.

Неоднократно предпринимались попытки выяснить причину формирования слоев около наночастиц наполнителя в эластомерных композитах и понять механизм их влияния на механические свойства материала. Однако проблема остается все еще далекой от своего решения. Нет точного ответа на вопрос: почему сформировавшиеся слои имеют достаточно большую толщину на уровне нескольких нанометров. Не удается объяснить их происхождение только действием сил Ван-дер-Ваальса, которые быстро затухают при удалении от поверхности частицы наполнителя и не могут оказать существенного влияния на расстоянии, большем одного нанометра. Почему та-

кая важная роль принадлежит выбору вида наполнителя и способу модификации его поверхности? В данной работе предпринята попытка построить математическую модель, позволяющую ответить на эти вопросы.

В основу модели положено предположение о том, что ориентированные области полимера влияют на соседние области материала и стремятся ориентировать их. Те в свою очередь передают ориентирующее влияние следующим областям. В результате от точки к точке ориентирующее действие поверхности наполнителя может распространяться в полимерный материал на значительное расстояние.

ОРИЕНТАЦИЯ ЗВЕНЬЕВ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ И ЭНЕРГИЯ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В первую очередь, при построении математической модели необходимо определить, с какими математическими характеристиками материала следует работать. Нам нужно иметь информацию о преимущественной ориентации звеньев полимерных цепей. Для этого необходимо использовать понятие тензора ориентации. Но прежде чем перейти к описанию ориентированного состояния всей среды, необходимо ввести характеристику

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Пермского департамента промышленности и природопользования (код проекта 07-08-96017) и гранта DFG-FOR 597.

E-mail: komar@icmm.ru (Комар Людмила Андреевна).

ориентированного состояния одного звена одной из полимерных цепей. Пусть все звенья всех полимерных цепей имеют сквозную нумерацию, а именно: первое звено первой цепи мы обозначим номером один, последнее звено последней цепи – номером N . Индекс j , пробегая значения от единицы до N , принимает номера всех звеньев всех полимерных цепей.

В качестве характеристики ориентации звена полимерной цепи с номером j разумно использовать тензор $\tau_j \otimes \tau_j$, в котором символом τ_j обозначен единичный вектор, определяющий направление ориентации в пространстве j -го звена. Естественно, что смена направления вектора τ_j на противоположное никак не скажется на значении тензора $\tau_j \otimes \tau_j$. Он удобен тем, что можно найти его осредненное значение для всех звеньев полимерных цепей в рассматриваемом объеме и результат этого осреднения не будет равен нулевому тензору. Данный тензор дает представление об ориентированном состоянии полимера. Собственные векторы и собственные числа его имеют понятный физический смысл. Собственные векторы осредненного тензора $\tau_j \otimes \tau_j$ определяют направления в пространстве, вдоль которых в основном ориентированы звенья цепей, и направления, вдоль которых звенья ориентируются редко. В свою очередь собственные числа этого тензора дают количественную информацию о степени ориентации звеньев полимерных цепей в соответствующих направлениях.

Будем полагать, что энергия взаимодействия i -го и j -го звеньев полимерных цепей записывается в виде потенциала

$$u_{ij} = \frac{c_u}{r_{ij}^6} \left(\frac{1}{3} - (\tau_i \cdot \tau_j)^2 \right) = \frac{c_u}{r_{ij}^6} \left(\frac{1}{3} - \tau_i \otimes \tau_i \cdot \tau_j \otimes \tau_j \right), \quad (1)$$

где u_{ij} – энергия взаимодействия i - и j -го звеньев, c_u – константа материала, r_{ij} – расстояние между центрами масс i - и j -го звеньев. Его физический смысл заключается в следующем. Энергия взаимодействия зависит от расстояния между центрами масс взаимодействующих звеньев полимерных цепей и от угла между их направлениями.

При моделировании процесса формирования ориентированных областей полимера можно использовать континуальные, дискретные и вероятностные модели. Рассмотрим их.

КОНТИНУАЛЬНОЕ, ДИСКРЕТНОЕ И ВЕРОЯТНОСТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Вероятностные модели

Для анализа механического поведения среды в них выбирается только одна или несколько цепей, а влияние остальных заменяется их эффективным действием и формулируется с помощью методов самосогласования, теории вероятностей или теории случайных процессов. Нам потребуется использовать в работе распределение Гиббса плотности вероятности ψ состояния i -го звена в равновесных условиях, которое в рассматриваемой системе имеет вид

$$\psi = C \exp \left(-\frac{1}{c_B \theta} \sum_{j=1, j \neq i}^N u_{ij} \right),$$

где C – нормировочная константа, c_B – постоянная Больцмана, θ – температура. При этом энергия взаимодействия i -го звена со всеми остальными звеньями в соответствии с формулой (1) определяется выражением

$$\sum_{j=1, j \neq i}^N u_{ij} = \frac{c_u}{3} \left(\sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}^6} \right) - c_u \tau_i \otimes \tau_i \cdot \left(\sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{\tau_j \otimes \tau_j}{r_{ij}^6} \right)$$

С помощью распределения Гиббса можно рассчитать математическое ожидание тензора $\tau_i \otimes \tau_i$

$$\langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_\Gamma = \int_\Gamma \tau_i \otimes \tau_i C \exp \left(-\frac{1}{c_B \theta} \sum_{j=1, j \neq i}^N u_{ij} \right) d\Gamma$$

Здесь Γ – фазовое пространство возможных состояний рассматриваемой системы. В результате получается тензор, определяющий ориентированное состояние среды. Индекс Γ в левой части равенства означает, что осреднение осуществляется по множеству возможных состояний системы.

Дискретные модели

К дискретным моделям относится метод молекулярной динамики, с помощью которого анализируется движение всех звеньев полимерных цепей с учетом их взаимодействия. Такие расчеты требуют выполнения огромного числа операций, огромной памяти компьютера и занимают много времени. Поэтому дискретную модель имеет

смысл использовать не для расчетов физических процессов, а для обоснования правильности более простых моделей и для вычисления нужных для них констант. А сами исследования лучше проводить с помощью более простых континуальных моделей.

Важным для дальнейшего построения модели является использование понятия осреднения по объему материала тензорной функции. Когда речь идет о вероятностных и континуальных моделях, то для вычисления энергии взаимодействия рассматриваемого i -го звена полимерной цепи с остальными звеньями материала используется пространственное осреднение $\langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_V$, которое определяется выражением

$$\langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_V = C_N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{\tau_j \otimes \tau_j}{r_{ij}^6}$$

и условием нормирования

$$C_N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}^6} = 1, \quad (2)$$

где C_N – нормировочная константа. Именно с его помощью записывается энергия взаимодействия i -го звена полимерной цепи с остальными звеньями

$$\sum_{j=1, j \neq i}^N u_{ij} = \frac{c_u}{C_N} \left(\frac{1}{3} - \tau_i \otimes \tau_i \cdot \langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_V \right)$$

Осреднение по объему ведется с весовым коэффициентом r_{ij}^{-6} , который учитывает вклад j -го звена, отстоящего на расстоянии r_{ij} от рассматриваемого i -го звена, в общую энергию взаимодействия i -го звена со всем полимерным материалом. Близкие по физическому смыслу математические выражения мы будем использовать при формулировке уравнений в континуальной модели.

Континуальные модели

Континуальные модели наиболее просты и позволяют быстро получать решения задач и проводить анализ физических процессов. Особый интерес представляют модели, в которых плотность вероятности состояния системы и гамильтониан могут быть представлены в виде зависи-

мости от непрерывных параметров состояния среды и их производных по пространственным координатам. Они являются мощным инструментом исследования процессов. Достаточно упомянуть подход Гинзбурга–Ландау к моделированию критических явлений [9]. Он сочетает в себе возможности статистической механики для определения математических ожиданий величин и их корреляционных зависимостей, удобство работы с непрерывными дифференцируемыми функциями, возможность исследования особенностей формирования пространственных неоднородностей [10]. Именно этот путь использован для построения математической модели в данной работе.

В континуальных моделях не рассматриваются движения в пространстве отдельных звеньев полимерных цепей. В них вместо тензора $\tau_i \otimes \tau_i$, определенного в точках расположения центров масс звеньев полимерных цепей, необходимо использовать гладкую тензорную функцию, рассчитанную для всех точек пространства, занятого полимерным материалом. Используем для этого первую посылку, позволяющую построить феноменологические уравнения континуальной модели и связать их с молекулярными взаимодействиями в материале.

Первая посылка. Полагаем, что существует непрерывная дважды дифференцируемая тензорная функция $O(t, x)$, с помощью которой можно вычислять энергию взаимодействия i -го полимерного звена с остальным материалом точно так же, как в вероятностных и дискретных моделях

$$\sum_{j=1, j \neq i}^N u_{ij} = \frac{c_u}{C_V} \left(\frac{1}{3} - \tau_i \otimes \tau_i \cdot \langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_V \right), \quad (3)$$

где пространственное осреднение в континуальной модели определяется выражением

$$\langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_V = C_V \int_V \frac{O(t, x + \Delta x)}{r^6} dV \quad (4)$$

и условием нормирования

$$C_V \int_V \frac{1}{r^6} dV = 1 \quad (5)$$

Здесь $dV = d\Delta x_1 d\Delta x_2 d\Delta x_3$, C_V – нормировочная константа, t – текущий момент времени, \mathbf{x} – вектор, определяющий положение центра масс рассматриваемого i -го звена в пространстве. Текущими переменными в подынтегральной функции являются компоненты Δx_1 , Δx_2 , Δx_3 вектора $\Delta \mathbf{x} = \Delta x_1 \mathbf{i}_1 + \Delta x_2 \mathbf{i}_2 + \Delta x_3 \mathbf{i}_3$, начала которого расположено в рассматриваемой точке пространства, а конец пробегает все точки объема V . Символами \mathbf{i}_1 , \mathbf{i}_2 и \mathbf{i}_3 обозначены единичные базисные векторы прямоугольной декартовой системы координат.

Уточним, что понимается под объемом V , по которому осуществляется интегрирование. Это весь объем полимера, за исключением малой сферической окрестности рассматриваемой точки пространства. Обозначим радиус этой малой окрестности символом r_* . Исключение из интегрирования малой сферической окрестности связано с тем, что в ней не могут располагаться одновременно два звена полимерных цепей и поэтому взаимодействие между звеньями, расположенными на меньшем расстоянии, невозможно. Поэтому учитывать при осреднении можно влияние только тех областей материала, которые могут взаимодействовать с рассматриваемой точкой. Способ определения размера радиуса будет изложен в разделе, посвященном обсуждению требования эквивалентности континуального и детерминированного осреднений.

Условие эквивалентности континуального и дискретного осреднений

Мы хотим, чтобы операторы континуального и дискретного осреднения работали одинаково при использовании их для произвольной ограниченной дважды дифференцируемой функции $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{x})$ от вектора \mathbf{x} . Пусть в окрестности рассматриваемой точки пространства функцию $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x})$ можно с хорошей степенью точностью аппроксимировать квадратичной зависимостью

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}) &= \\ &= \mathbf{A} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial x_i} \Delta x_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial x_i \partial x_j} \Delta x_i \Delta x_j \end{aligned} \quad (6)$$

Речь идет об окрестности, в которой весовой коэффициент r^{-6} в операторе континуального

осреднения нельзя считать малой величиной. Подставим аппроксимацию (6) в оператор континуального осреднения. Получим выражение

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{A}(\mathbf{x}) \rangle_V &= C_V \int_V \frac{1}{r^6} \left(\mathbf{A} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial x_i} \Delta x_i + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial x_i \partial x_j} \Delta x_i \Delta x_j \right) dV \end{aligned}$$

Аналогичным образом дискретное осреднение функции $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{x})$ по точкам пространства, в которых расположены центры масс звеньев полимерных цепей, даст нам соотношение

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{A}(\mathbf{x}) \rangle_V &= C_N \sum_{j=1, i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}^6} \left(\mathbf{A} + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial x_k} (x_k^j - x_k) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \sum_{n=1}^3 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial x_k \partial x_n} (x_k^j - x_k)(x_n^j - x_n) \right), \end{aligned}$$

где $\mathbf{x}_j = x_1^j \mathbf{i}_1 + x_2^j \mathbf{i}_2 + x_3^j \mathbf{i}_3$ – вектор, определяющий положение в пространстве центра масс j -го звена. Как уже отмечалось выше, нас интересует случай, когда центр масс i -го звена находится в рассматриваемой нами точке пространства, положение которой определяет вектор \mathbf{x} . Легко убедиться, что требование эквивалентности континуального и дискретного осреднений для тензорной функции $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{x})$ возможно только при выполнении условий

$$\begin{aligned} C_N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}^6} &= C_V \int_V \frac{1}{r^6} dV \\ C_N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{(x_k^j - x_k^i)^2}{r_{ij}^6} &= C_V \int_V \frac{\Delta x_k^2}{r^6} dV \quad (k = 1, 2, 3) \end{aligned} \quad (7)$$

Первое равенство выполняется автоматически как следствие условий нормирования. Что касается второго равенства (7), то для его выполнения необходимо правильно определить размер малой сферической окрестности рассматриваемой точки пространства, исключенный из объема полимера при вычислении интеграла. Речь идет о корректном выборе радиуса r_* (о нем говорилось выше при введении понятия операции осреднения в континуальных моделях). При определении ради-

уса r_* используем упрощающее предположение, что центры масс звеньев полимерных цепей расположены в узлах правильной решетки. Естественно, что для нахождения радиуса r_* можно использовать любое из равенств формулы (7). Выбор числа k на результате вычисления никак не отразится.

Основные причины изменения тензора ориентации во времени

Для построения модели, описывающей формирование во времени слоев около частиц наполнителя в эластомерном нанокомпозите, используем следующее предположение.

Вторая посылка. Считаем, что есть две причины изменения во времени тензора ориентации в рассматриваемой точке пространства: а) ориентирующее влияние соседних точек среды на рассматриваемую точку; б) влияние теплового движения полимерных цепей, которое стремится привести материал в неориентированное состояние

$$\frac{D\mathbf{O}}{Dt} = a_1 \left[C_V \int_V \frac{\mathbf{O}(\mathbf{x} + \Delta\mathbf{x})}{r^6} dV - \mathbf{O} \right] + a_2 \left[\frac{\mathbf{I}}{3} - \mathbf{O} \right], \quad (8)$$

где $D\mathbf{O}/Dt$ – объективная производная по времени, a_1 и a_2 – неотрицательные функции параметров состояния среды, \mathbf{I} – единичный тензор.

Первое слагаемое в правой части равенства (8) свидетельствует о том, что чем сильнее различаются тензоры $\langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_V$ и \mathbf{O} , тем быстрее материал стремится изменить данное неравновесное состояние. Второе слагаемое говорит о том, что чем сильнее отличие ориентированного состояния полимера в данной точке от состояния полного хаоса (состояния без ориентации), тем сильнее тепловое движение стремится вывести материал из этого состояния, разрушить имеющуюся ориентацию звеньев полимерных цепей. Действие этих двух причин определяет скорость изменения ориентированного состояния полимера.

Преобразуем уравнение (8). Для этого нужно записать в более удобном виде первое слагаемое в квадратных скобках в его правой части. Разложим для этого тензорную функцию $\mathbf{O}(\mathbf{x} + \Delta\mathbf{x})$ в ряд Тейлора и отбросим в ней члены третьего и

более высоких порядков малости. Это возможно потому, что подынтегральная функция содержит множитель r^{-6} , практически исключающий влияние на результат интегрирования всех значений функции $\mathbf{O}(t, \mathbf{x} + \Delta\mathbf{x})$, кроме малой окрестности точки пространства, положение которой задает вектор \mathbf{x} . Вынесем за знак интеграла независимые выражения. В итоге получится формула

$$C_V \int_V \frac{\mathbf{O}(\mathbf{x} + \Delta\mathbf{x})}{r^6} dV = \\ = C_V \int_V \frac{1}{r^6} \left[\mathbf{O} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \mathbf{O}}{\partial x_i} \Delta x_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 \mathbf{O}}{\partial x_i \partial x_j} \Delta x_i \Delta x_j \right] dV,$$

т.е.

$$C_V \int_V \frac{\mathbf{O}(\mathbf{x} + \Delta\mathbf{x})}{r^6} dV = \mathbf{O} \left(C_V \int_V \frac{1}{r^6} dV \right) + \\ + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \mathbf{O}}{\partial x_i} \left(C_V \int_V \frac{\Delta x_i}{r^6} dV \right) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 \mathbf{O}}{\partial x_i \partial x_j} \left(C_V \int_V \frac{\Delta x_i \Delta x_j}{r^6} dV \right)$$

Учитывая условие нормирования (5) и равенство нулю интегралов с нечетными подынтегральными функциями, получаем зависимость

$$C_V \int_V \frac{\mathbf{O}(\mathbf{x} + \Delta\mathbf{x})}{r^6} dV = \mathbf{O} + C_\Delta \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 \mathbf{O}}{\partial x_i^2}, \quad (9)$$

где

$$C_\Delta = \frac{1}{2} C_V \int_V \frac{\Delta x_i^2}{r^6} dV > 0$$

В итоге уравнение (8) принимает вид

$$\frac{D\mathbf{O}}{Dt} = aa_2 C_\Delta \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 \mathbf{O}}{\partial x_i^2} + a_2 \left(\frac{\mathbf{I}}{3} - \mathbf{O} \right) \quad (10)$$

Здесь $a = a_1/a_2$.

Для решения задач формирования ориентированных слоев около частиц наполнителя в поли-

мерных нанокомпозитах необходимо задать конкретный вид функциям a и a_2 .

Конкретизация вида функций a и a_2

Покажем, как можно определить функцию a , применяя для этой цели математический аппарат равновесной статистической физики. Используем для этой цели следующее предположение.

Третья посылка. Полагаем, что в положении равновесия осредненное по объему значение тензора $\tau_i \otimes \tau_i$ совпадает с математическим ожиданием этого тензора, вычисленного по множеству возможных состояний с использованием распределения Гиббса

$$\langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_V = \langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_\Gamma \quad (11)$$

Это уравнение с учетом равенств (3), (4) и (9) можно записать в виде

$$\begin{aligned} & \langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_V = \\ & = \int_{\Gamma} \tau_i \otimes \tau_i C \exp \left\{ -\frac{c_u}{c_B \theta C_V} \left(\frac{1}{3} - \tau_i \otimes \tau_i \cdot \langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_V \right) \right\} d\Gamma, \end{aligned} \quad (12)$$

где

$$\langle \tau_j \otimes \tau_j \rangle_V = \mathbf{O} + C_{\Delta} \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 \mathbf{O}}{\partial x_i^2}$$

Мы пришли к уравнению самосогласования. Не трудно убедиться, что

$$\mathbf{O} + C_{\Delta} \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 \mathbf{O}}{\partial x_i^2} = \mathbf{A}_k \quad (13)$$

(\mathbf{A}_k – тензоры, зависящие только от температуры среды и не зависящие от координат). Они определяются как решение интегрального уравнения

$$\begin{aligned} & \mathbf{A}_k = \int_{\Gamma} \tau_i \otimes \tau_i C \times \\ & \times \exp \left(-\frac{1}{c_B \theta C_N} \left(\frac{1}{3} - \tau_j \otimes \tau_i \cdot \mathbf{A}_k \right) \right) d\Gamma \end{aligned} \quad (14)$$

Таким образом, высказанные предположения привели сразу к двум уравнениям распределения тензора ориентации по объему материала в положении равновесия. Первое – имеет вид (13). Но есть еще и уравнение эволюции тензора ориентации (10), которое в условиях равновесия представляет собой равенство

$$a C_{\Delta} \sum_i \frac{\partial^2 \mathbf{O}}{\partial x_i^2} + \frac{\mathbf{I}}{3} - \mathbf{O} = 0 \quad (15)$$

Естественно, что уравнения (13) и (15) должны быть эквивалентными. Никаких противоречий в модели быть не должно. Это возможно только в том случае, когда функция a задана специальным образом. Найдем ее. С этой целью исключим слагаемые со вторыми производными по координатам из равенства (15) с помощью уравнения (13). В результате получим зависимость

$$a(\mathbf{A}_k - \mathbf{O}) + \frac{1}{3} - \mathbf{O} = 0 \quad (16)$$

После скалярного умножения равенства слева на тензор \mathbf{O} получаем

$$a(\mathbf{O} \cdot \mathbf{A}_k - \mathbf{O} \cdot \mathbf{O}) + \frac{1}{3} \mathbf{O} \cdot \mathbf{I} - \mathbf{O} \cdot \mathbf{O} = 0 \quad (17)$$

Следовательно,

$$a = \frac{\frac{1}{3} \mathbf{O} \cdot \mathbf{I} - \mathbf{O} \cdot \mathbf{O}}{\mathbf{O} \cdot \mathbf{A}_k - \mathbf{O} \cdot \mathbf{O}} \quad (18)$$

При этом нужно из множества возможных значений тензоров \mathbf{A}_k выбирать только те, которые дают неотрицательное значение для функции a . Следует обратить внимание еще на одно обстоятельство. Вид функции a , определенный уравнением (18), является необходимым, но не достаточным для удовлетворения равенства (16). Дело в том, что уравнение (16) связывает тензорные величины, а равенство (17) – скалярные. Поэтому выполнение условия (16) следует контролировать при получении решений.

Важно отметить, что уравнение (14) может иметь три решения. Они соответствуют разным видам возможного ориентированного состояния среды. Одно решение моделирует неориентированное состояние среды, второе – переход от односоставного ориентированного состояния к неориентированному, третье – переход от двухосного

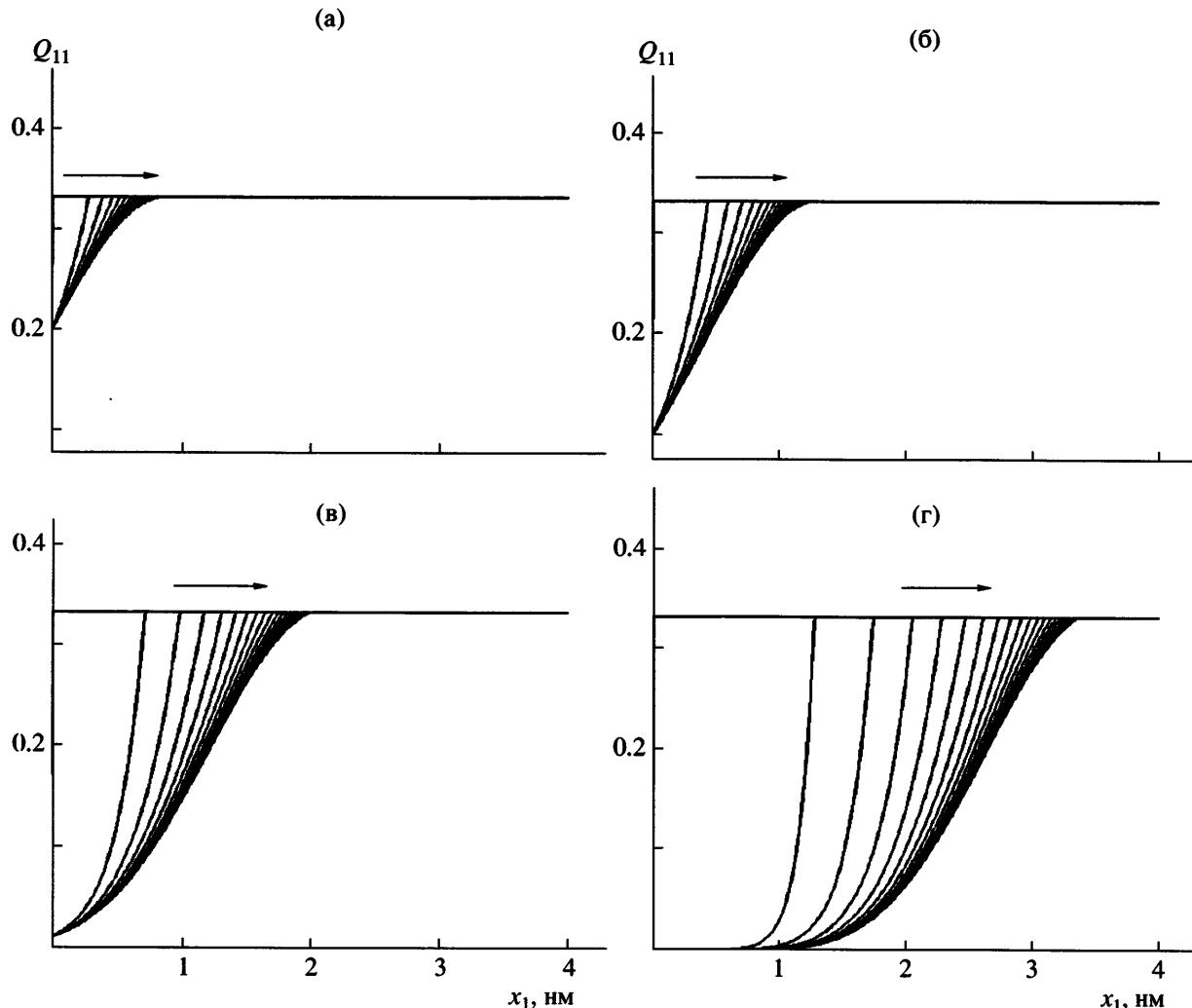


Рис. 1. Зависимость компоненты тензора ориентации O_{11} от расстояния до поверхности наполнителя x_1 при значениях компоненты O_{11} на границе 0.2 (а), 0.1 (б), 0.01 (в) и 10^{-6} (г). Стрелка указывает направление смещения профилей ориентированного состояния полимера во времени.

ориентированного состояния к неориентированному.

Для завершения формулировки уравнения (10) необходимо указать, какой вид имеет функция a_2 . Вспомним, что в выражении (8) второе слагаемое учитывает рост хаоса в результате теплового движения. Стоящий перед ним сомножитель a_2 определяет характерное время этого процесса. Для него целесообразно использовать обычное термофлуктуационное выражение

$$a_2 = \exp\left(-\frac{U_\theta}{c_B \theta} + c_\theta\right),$$

где коэффициенты U_θ и c_θ зависят от природы и структуры полимерного материала.

Изменение компонент тензора ориентации при удалении от поверхности частицы наполнителя

Рассмотрим изменение компонент тензора ориентации при удалении от поверхности частицы наполнителя. Покажем, как он формируется во времени и как зависит от константы взаимодействия в потенциале c_u/C_N . Будем считать, что температура окружающей среды постоянна и равна $\theta = 293$ К. Для простоты представления результатов расчетов рассмотрим изменение компонент тензора ориентации в одномерной постановке при удалении от поверхности частицы наполнителя на расстояние x_1 . В этом случае уравнение эволюции (8) примет вид

$$\frac{D\mathbf{O}}{Dt} = a_2 \left[a C_\Delta \frac{\partial^2 \mathbf{O}}{\partial x_1^2} + \left(\frac{\mathbf{I}}{3} - \mathbf{O} \right) \right] \quad (19)$$

Следует отметить, что компоненты тензора ориентации должны удовлетворять требованию $\text{tr}\mathbf{O} = 1$, если они удовлетворяли этому условию в начальный момент и на всем временном интервале на границе материала. Это следствие уравнения эволюции тензора \mathbf{O} . В равновесии условие $\text{tr}\mathbf{O} = 1$ должно выполняться как результат использования в модели равенства (12).

Нас интересует решение одномерной задачи. В этом случае для компонент O_{ij} тензора \mathbf{O} выполняются условия $O_{22} = O_{33}$ и $O_{ij} = 0$ при $i \neq j$. Это означает, что при решении уравнения (19), достаточно изучить изменение только одной компоненты O_{11} . Пример использования предложенной теории приведен на рис. 1. Кривые распределения значения величины O_{11} в пространстве показаны с шагом по времени равным 1. Рассматриваемый интервал времени равен 15 минутам. Расчет формирования слоя определялся для полимерной цепи с длиной звена 0.8 нм. Существенное значение играет условие на границе контакта. От активности наполнителя (активный или пассивный) и от способа модификации его поверхности зависит толщина формирующегося слоя.

В приведенных расчетах были использованы следующие начальные и граничные условия. В начальный момент времени значение компоненты тензора ориентации O_{11} задавалось равным $1/3$, что соответствует состоянию полимера без

ориентации. На правой границе материала компонента O_{11} имеет такое же значение для всех моментов времени. На границе фаз между поверхностью наполнителя и полимерной матрицей задавали постоянное значение компоненте O_{11} из области возможных значений для всех моментов времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamed G.R., Hatfield S. // Rubber Chem. Technol. 1989. V. 62. P. 143.
2. Meissner B. // Rubber Chem. Technol. 1995. V. 68. P. 297.
3. Wolf S.F., Wang M.J., Tan E.H. // Rubber Chem. Technol. 1993. V. 66. P. 163.
4. Montes H., Lequeux F., Berriot J. // Macromolecules. 2003. V. 365. P. 8107.
5. Berriot J., Montes H., Lequeux F., Long D., Sotta P. // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 9756.
6. Berriot J., Montes H., Lequeux F., Long D., Sotta P. // Europhys. Lett. 2003. V. 64. P. 50.
7. Long D., Lequeux F. // Europhys. Lett. 2001. V. 4. P. 371.
8. Berriot J., Lequeux F., Monnerie L., Montes H., Long D., Sotta P. // J. Non-Crystalline Solids. 2002. V. 307–310. P. 719.
9. Гинзбург В.Л., Ландау Л.Д. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1950. Т. 20. С. 1064.
10. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.

Modeling of the Formation of Oriented-Polymer Layers at Filler Particles in Polymer Nanocomposites

A. L. Svistkov^a, L. A. Komar^a, G. Heinrich^b, and B. Lauke^b

^a Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Koroleva 1, Perm, 614013 Russia

^b Leibniz-Institut für Polymerforschung
Dresden e.V., Hohe straße 6, 01069 Dresden, Germany
e-mail: komar@icmm.ru

Abstract—A theory to explain the appearance of oriented layers at the filler surface in polymer nanocomposites is proposed. The theory is based on the assumption that small oriented polymer regions have an effect on the state of neighboring regions and tend to orient polymer chains in these regions. As a result, the point-to-point transfer of this effect takes place, thereby causing the propagation of the oriented layer in the polymer nanocomposite over a considerable distance from the filler surface. The appearance of the polymer in the biaxially oriented state, which is transferred to the neighboring regions and leads to the formation of a layer with specific mechanical properties, is possible near the filler particles in this case.