

5.53 — tworzywa sztuczne,
polimery

Janusz Walasek

**WPLYW SPŁATANIA
NA ELASTYCZNOŚĆ UKŁADÓW POLIMEROWYCH**

21/1985

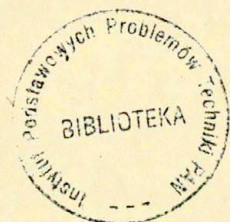
P 209



WARSZAWA 1985

ISSN 0208-5658

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 20 lutego 1985 r.



56927



Na prawach rękopisu

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN
Nakład 140 egz. Ark.wyd. 0,93 Ark.druk. 1,5
Oddano do drukarni w kwietniu 1985 r.
Nr zamówienia 279/85

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,
ul. Śniadeckich 8

Janusz Walasek

Zakład Fizyki

Wyższa Szkoła Inżynierska

Radom

WPLYW SPLĄTANIA NA ELASTYCZNOŚĆ UKŁADÓW POLIMEROWYCH

1. WSTĘP

Rozwój statystycznej równowagowej teorii elastyczności łańcuchów polimerowych, usieciowanych przez trwałe chemicznie zlokalizowane, węzły, rozpoczynają prace Gutha i Marka¹ oraz Kuhna². Wczesne prace dotyczą zasadniczo układów z gaussowską statystyką łańcuchów. Późniejsze prace (np. 3,4), rozszerzają teorię elastyczności na układy ze statystyką niegaussowską. Można więc uważać, że statystyczna teoria entropowej elastyczności układów ze zlokalizowanymi węzłami została w swym głównym zarysie opracowana wystarczająco. Prowadzi ona do równań konstytutywnych, które tylko w zakresie bardzo małych deformacji, dają prawidłowy jakościowy opis deformowanego układu. Obecnie uważa się, że jednym z ważnych mechanizmów mających istotny wpływ na własności elastyczne układów polimerowych jest istnienie splątań, czyli niezlokalizowanych węzłów, "ślizgających" się po konturach łańcuchów⁵⁻⁸. Ziabicki⁹, opracował teorię układu ze "ślizgają-

cym" się węzłem metodą minimalizacji energii swobodnej. Z tej teorii wynika, że równanie konstytutywne układu ze splątaniem, jest nieliniowe ze względu na deformację, nawet w przypadku gausowskiej statystyki splątanych łańcuchów. Prezentowana obecnie praca, jest rozszerzeniem teorii Ziabickiego, przez uwzględnienie pełnej liczby stanów układu a nie tylko stanów odpowiadających minimum energii swobodnej. Jest to kolejny krok na drodze urealnienia modelu rzeczywistych układów polimerowych.

2. OPIS MODELU

Jako model układu będzie rozważany zmodyfikowany tetraedr Flory'ego-Rehnera, gdzie trwały czasowo węzeł chemiczny jest zastąpiony przez ślizgający się po konturach łańcuchów "kontakt". W obecnie rozważanym modelu, dwa łańcuchy swobodnie związanych segmentów statystycznych o końcach umieszczonych w odpowiednich wierzchołkach tetraedru (rys. 1.), oddziałują ze sobą na zasadzie ślizgającego się "kontaktu". Nie są to cztery łańcuchy o jednym końcu umieszczonym w wierzchołkach tetraedru i drugim połączone w czasowo trwałym węzle, jak to ma miejsce w klasycznym tetraedrze Flory'ego-Rehnera. Położenie wierzchołków tetraedru jest wyznaczone przez wektory wodzące $\underline{h}_{0j}, (j = 1, 2, 3, 4.)$, których początki znajdują się w początku kartezjańskiego układu współrzędnych, "0",. Położenie "kontaktu" jest opisane przez wektor wodzący \underline{u} . "Kontakt" posiada jeszcze dodatkowe stopnie swobody związane ze ślizganiem się po konturach łańcuchów. Zostaną one, za Ziabickim⁹, wprowadzone w następujący sposób. Niech l_1, l_2, l_3, l_4 , oznaczają długości konturowe łańcuchów od wierzchołka tetra-

edru do "kontaktu". Są spełnione następujące związki:

$$\begin{aligned}l_1 + l_2 &= L_1 = \text{const.} \\l_3 + l_4 &= L_2 = \text{const.}\end{aligned}\tag{1}$$

Stąd można napisać:

$$\begin{aligned}l_1 &= (L_1/2)(1 + x); \quad l_2 = (L_1/2)(1 - x) \\l_3 &= (L_2/2)(1 + y); \quad l_4 = (L_2/2)(1 - y)\end{aligned}\tag{2}$$

gdzie x oraz y są parametrami, o granicach zmienności wyznaczonych przez kształt tetraedru i całkowite długości konturowe, L_1 i L_2 , spętanych łańcuchów. Wartości bezwzględne parametrów x oraz y nie mogą być większe od 1.

Wektor \underline{h}_j oznacza wektor odległości końców j -tego łańcucha. Spełniony jest związek:

$$\underline{h}_j = \underline{h}_{0j} - \underline{u} \quad ; \quad j = 1, 2, 3, 4.\tag{3}$$

gdzie \underline{h}_{0j} jest wektorem stałym.

Widać więc, że tetraedr posiada 5 stopni swobody. Trzy składowe wektora \underline{u} oraz dwa parametry x i y .

3. STATYSTYKA UKŁADU

Niech N_j , oznacza liczbę segmentów statystycznych w j -tym łańcuchu. Spełniony jest następujący warunek:

$$l_j = N_j b \quad ; \quad j = 1, 2, 3, 4.\tag{4}$$

gdzie b jest jednakową długością dla każdego segmentu statystycznego.

Założmy w pierwszym kroku przeliczalną liczbę stanów dla

segmentów w przestrzeni konfiguracyjnej. Jest to założenie dyskretne rozkładu stanów dla tetraedru. Liczba mikrostanów realizujących pewien stan tetraedru dany wektorem y i parametrami x oraz y , można zapisać klasycznym wzorem kombinatorycznym:

$$L = \prod_{j=1}^4 \frac{N!}{\prod_i n_{ij}!} \quad (5)$$

gdzie n_{ij} , oznacza liczbę segmentów j -tego łańcucha znajdujących się w stanie i . Iloczyn w mianowniku wyrażenia (5), wzięty jest po różnych stanach i . Widać więc, że założono brak możliwości mieszania segmentów z różnych łańcuchów. Segmenty w łańcuchu spełniają warunek na całkowitą ich liczbę w łańcuchu:

$$\sum_i n_{ij} = N_j \quad ; \quad j = 1, 2, 3, 4. \quad (6)$$

Ze względu na połączenie segmentów w łańcuchy, musi być spełniony dodatkowy warunek. Za Kuhnem i Grūnem¹⁰, zostanie on przyjęty jako następujący:

$$\sum_i n_{ij} (p_{ij})_{h_j} = h_j \quad ; \quad j = 1, 2, 3, 4. \quad (7)$$

gdzie $(p_{ij})_{h_j}$, oznacza rzut segmentu w stanie i -tym, z j -tego łańcucha, na kierunek wektora h_j . Suma rzutów w j -tym łańcuchu jest równa odległości, h_j , końców łańcucha. Sumowanie w dwu powyższych wzorach jest dla takich samych wartości indeksu, i , jak w wyrażeniu (5).

Liczba segmentów, n_{ij} , w grupie o danej orientacji, zostanie wyznaczona z warunkowej maksymalizacji liczby mikrostanów, L , przy spełnionych warunkach (6) i (7). Prowadzi to do następującego równania wariacyjnego:

$$\delta[\ln L - \sum_{j=1}^n \alpha_j E n_{1j} - \sum_{j=1}^n \gamma_j \sum_{i=1}^n n_{ij} (b_{ij})_{h_j}] = 0 \quad (8)$$

gdzie zamiast L , użyto $\ln L$, co nie zmienia wartości maksimum a znacznie upraszcza rachunki. Symbol δ , oznacza wariację funkcji. Standardowe postępowanie, polegające na zastosowaniu wzoru Stirlinga w postaci, $n! = n \ln n - n$, oraz przyrównaniu do zera współczynników przy wariacji, δn_{ij} , liczby segmentów w grupach, prowadzi do wyrażenia:

$$n_{ij} = \exp[\alpha_j + \gamma_j \cos^*(b_{ij}, h_j)] \quad (9)$$

α_j , γ_j są nieoznaczonymi mnożnikami Lagrange'a, które można wyznaczyć z układu równań (6) i (7), zaś $\cos(b_{ij}, h_j)$, jest kosinusem kąta pomiędzy segmentem z grupy n_{ij} oraz wektorem h_j .

W przypadku ciągłego rozkładu orientacji segmentu nie można pytać o liczbę segmentów, n_{ij} , o konkretnej orientacji, tylko o przyrost liczby segmentów, dn_j , o orientacji z przedziału $(\phi + d\phi)$, $(v + dv)$. Kąty ϕ i v , są współrzędnymi sferycznymi segmentu w zewnętrznym układzie współrzędnych. Liczba ta jest proporcjonalna do objętości komórki przestrzeni konfiguracyjnej. Można więc napisać co następuje:

$$dn_j = \exp[\alpha_j + \gamma_j \cos_j(v, \phi)] \sin v dv d\phi \quad (10)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} \cos_j(v, \phi) = \sin \theta_j \cos \phi_j \sin v \cos \phi + \sin \theta_j \sin \phi_j \sin v \sin \phi + \\ + \cos \theta_j \cos v \end{aligned} \quad (11)$$

zaś θ_j i ϕ_j , są współrzędnymi sferycznymi wektora h_j , w zewnę-

trznym układzie współrzędnych. Mnożniki Lagrange'a wyznacza się teraz z odpowiedników całkowych warunków (6) i (7) t.zn.:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} dn_j = N_j \quad ; j = 1, 2, 3, 4. \quad (12)$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos_j(v, \phi) dn_j = h_j/N_j b$$

Jak wykazał Kuhn i Gr \ddot{u} n¹⁰, mnożnik γ_j , jest równy odwrotnej funkcji Langevina $L^*(h_j/N_j b)$:

$$\gamma_j = L^*(h_j/N_j b) \quad (13)$$

$$L^*(x) = 3x + \frac{9}{5}x^3 + \frac{297}{175}x^5 + \frac{1539}{875}x^7 + \dots$$

Stała α_j jest równa:

$$\alpha_j = \ln N_j - \ln \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp[L^*(h_j/N_j b) \cos_j(v, \phi)] \sin v dv d\phi \quad (14)$$

Maksymalną liczbę mikrostanów, $L(u, x, y)$, realizującą makrostan układu, dla danych wartości wektora u i parametrów x oraz y , uzyskujemy z wyrażenia (5) podstawiając do niego wartości, n_{ij} , z wyrażenia (9). Postępowanie to prowadzi do następującego wyrażenia:

$$L(u, x, y) = (4\pi)^j \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp\left\{-\frac{1}{b} |h_{0j} - u| \int_0^{2\pi} L^*(\xi/N_j b) d\xi\right\} \quad (15)$$

Całkowitą liczbę, L_{tot} , mikrostanów układu można uzyskać całkując liczbę $L(u, x, y)$ po trzech składowych wektora u i parametrach x i y . Stąd:

$$L_{\text{tot}} = \iiint L(\underline{u}, x, y) d\underline{u} dx dy \quad (16)$$

gdzie granice całkowania wyznacza specyfika układu.

ENERGIA SWOBODNA

Dalsza część pracy zostanie ograniczona do przypadku bardzo długich splecionych łańcuchów, podlegających statystyce gaussowskiej. Fakt ten sprowadza się do przybliżenia funkcji $L^*(\xi/N_j, b)$ w wyrażeniu (15) przez pierwszy wyraz jej rozwinięcia. Ponadto założono afiniczną deformację brzegu układu. Oznacza to, że dla zewnętrznej deformacji układu danej gradientem deformacji $\underline{\Lambda}$, każdy z wektorów \underline{h}_{0j} , podlega deformacji w takim samym stopniu. Zależność (8) przejdzie teraz w następującą:

$$\underline{h}_j = \underline{h}_{afj} - \underline{u} \quad ; \quad j = 1, 2, 3, 4. \quad (17)$$

gdzie $\underline{h}_{afj} = \underline{\Lambda} \underline{h}_{0j}$.

Z powyższego widać, że w pracy jest stosowane podejście James'a i Guth'a, a nie Flory'ego, który zakłada jednakową deformację wektora \underline{h}_{0j} i wektora \underline{u} .

W rozpatrywanym układzie brak jest efektów energetycznych, stąd energia swobodna układu jest równa $F = -ST$, zaś entropia $S = k \ln L_{\text{tot}}$. Symbole k , T oznaczają odpowiednio stałą Boltzmanną i temperaturę bezwzględną układu. Energia swobodna zdeformowanego układu jest zatem, co do stałej uniwersalnej, równa:

$$F_{af en} = - kT \langle \ln \int \int \int L_G(\underline{u}, x, y) d\underline{u} dx dy \rangle_{rot} \quad (18)$$

gdzie:

$$L_G(\underline{u}, x, y) = \exp\left\{-\frac{3}{4} \sum_{j=1}^4 (h_{afj} - u)^2 / n_j b^2 (1 + \tau_j)\right\} \quad (19)$$

$$\text{zaś } n_1 = n_2 = L_1 / 2b ; n_3 = n_4 = L_2 / 2b ; \tau_1 = -\tau_2 = x ; \tau_3 = -\tau_4 = y.$$

Symbol $\langle \rangle_{rot}$ oznacza średnią po pełnym obrocie tetraedru w przestrzeni konfiguracyjnej. Takie uśrednienie jest konieczne, ponieważ stosowany model ma opisywać układ, którego własności nie zależą od orientacji względem zewnętrznego pola deformacji. Granice całkowania po zmiennych niezależnych, t.zn. składowych wektora \underline{u} oraz parametrach x i y , wyznacza kształt tetraedru i długości konturowe łańcuchów. Jednak w rozważanym przypadku bardzo długich łańcuchów o statystyce gaussowskiej, można nie popełniając wielkiego błędu, całkować po składowych wektora \underline{u} od $-\infty$ do $+\infty$, zaś po parametrach x i y od -1 do $+1$. Całkowanie po \underline{u} , można wykonać analitycznie i daje ono następujący wynik na liczbę mikrostanów, $L_G(x, y)$, dla określonych wartości parametrów x oraz y :

$$L_G(x, y) = \int \int \int L_G(\underline{u}, x, y) d\underline{u} = [2\pi / 3 \sum_{j=1}^4 1/n_j b^2 (1 + \tau_j)]^3 \times \quad (20)$$

$$\times \exp\left\{-\frac{3}{2} \sum_{j=1}^4 \frac{H^2}{afj} / (1 + \tau_j) + \frac{3}{2} \left(\sum_{j=1}^4 \frac{H}{afj} / \sqrt{n_j} (1 + \tau_j)\right)^2 / \left(\sum_{j=1}^4 1/n_j (1 + \tau_j)\right)\right\}$$

gdzie $H_{afj} = h_{afj} / n_j b$, zaś reszta oznaczeń jak w wyrażeniu (19). Energia swobodna tetraedru ze zlokalizowanym węzłem jest równa, z definicji, $F_{afj} = - kT \langle \ln L_G(x, y) \rangle_{rot}$. Wynika stąd, że

energia swobodna splątania, F_{afen} , jest mniejsza niż energia swobodna układu ze zlokalizowanym węzłem, F_{aflj} . Jest to oczywisty wniosek, ponieważ układ splątanych łańcuchów, ma większą liczbę stopni swobody, niż układ ze zlokalizowanym węzłem.

Zgodnie z definicją, (18), i na podstawie wyrażenia (20), można teraz napisać energię swobodną splątania w postaci:

$$F_{afen} = - kT \langle \ln \int \int L_G(x,y) dx dy \rangle_{rot} \quad (21)$$

Całkowania po parametrach x i y nie są możliwe do wykonania analitycznie. W dalszej części pracy, dla określonych wartości parametrów, będą one wykonywane numerycznie.

Obliczenie średniej po obrotach dla energii swobodnej afinicznie zdeformowanego splątania, (21), nie jest ogólnie możliwe do wykonania na drodze analitycznej. Dlatego zostanie zastosowana przybliżona metoda, dla przypadku małych deformacji. Polega ona na rozwinięciu energii swobodnej afinicznie zdeformowanego splątania, po parametrach deformacji, wokół wartości energii swobodnej dla układu niezdeformowanego.

Założmy, że gradient deformacji ma postać:

$$\underline{\Lambda} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (22)$$

gdzie λ_i ; ($i = 1, 2, 3$), są stopniami deformacji układu w kierunkach trzech osi zewnętrznego układu współrzędnych kartezjańskich. Zostanie określony następujący parametr:

$$\omega_i = \lambda_i^2 - 1 \quad ; \quad i = 1, 2, 3. \quad (23)$$

z założenia afinicznej deformacji układu można napisać następujące tożsamości:

$$\begin{aligned}
 (H_{afj})_i^2 &\equiv (H_{oj})_i^2 + \omega_i (H_{oj})_i^2 \\
 (\sum_{j=1}^n H_{afj} / \sqrt{n_j} (1+\tau_j))_i^2 &\equiv (\sum_{j=1}^n H_{oj} / \sqrt{n_j} (1+\tau_j))_i^2 + \omega_i (\sum_{j=1}^n H_{oj} / \sqrt{n_j} \times \\
 &\quad \times (1+\tau_j))_i^2
 \end{aligned} \tag{24}$$

gdzie symbol $()_i$ oznacza i-tą składową wektora. Stosując powyższe tożsamości do wyrażeń (20) i (21), a następnie rozwijając (21) po parametrach ω_i wokół wartości $\omega_i = 0$, uzyskujemy następujące wyrażenie na energię swobodną układu:

$$F_{afen} = F_{oen} + \sum_{i=1}^3 \langle \langle a_i \rangle \rangle \text{rot} \omega_i - \frac{1}{2} \langle \langle [\sum_{i=1}^3 (a_i - \langle a_i \rangle) \omega_i]^2 \rangle \rangle \text{rot} + \dots \tag{25}$$

gdzie

$$a_i = \frac{3}{2} [\sum_{j=1}^n (H_{oj})_i^2 / (1+\tau_j) - (\sum_{j=1}^n H_{oj} / \sqrt{n_j} (1+\tau_j))_i^2 / (\sum_{j=1}^n 1/\sqrt{n_j} (1+\tau_j))] \tag{26}$$

zaś F_{oen} jest energią swobodną splątania w stanie niezdeformowanym. Symbol $\langle \rangle$ oznacza średnią po parametrach x i y , liczoną z następującą funkcją rozkładu gęstości prawdopodobieństwa:

$$\sigma(x,y) = L_G(x,y) / \iint L_G(x,y) dx dy \tag{27}$$

Jak widać, rozwinięcie (26) ograniczone jest do drugiej potęgi parametru ω_i . Rząd wielkości kolejnych wyrazów rozwinięcia jest określony przez parametr $\omega_{i \max}^n / n!$, gdzie $\omega_{i \max}$ oznacza maksymalną, co do modułu, wartość parametru ω_i , zaś $n = 3, 4, \dots$

Srednia po rotacji, $\langle \rangle_{rot}$, jest liczona w sposób następujący. Każda ze składowych wektorów h_{0j} , w zewnętrznym układzie współrzędnych, zostaje zapisana przez współrzędne w układzie wewnętrznym, związanym na stałe z tetraedrem, oraz trzy kąty Eulera. Układ zewnętrzny i wewnętrzny mają wspólny początek w punkcie "0" (rys.1.). Całkowanie po pełnym zakresie tych kątów, przy uwzględnieniu warunku normalizacji, prowadzi do uśrednienia wyrażeń określonych na wektorach h_{0j} , po pełnym obrocie w przestrzeni konfiguracyjnej. W rozważanym przypadku długich łańcuchów, założono niezależność granic całkowania po parametrach x i y od kształtu tetraedru. Dlatego kolejność liczenia średniej z funkcją $\sigma(x,y)$ i średniej po obrotach jest przemienne.

ENERGIA DEFORMACJI

Energia deformacji splątania, W_{en} , jest zdefiniowana jako różnica energii swobodnej układu zdeformowanego afinicznie, F_{afen} , oraz energii swobodnej układu niezdeformowanego. Wyraża się ona następującym wzorem:

$$W_{en} = F_{afen} - F_{oen} \quad (28)$$

Z definicji energii deformacji, (28), i postaci energii swobodnej, (25), można zapisać równanie konstytutywne dla układu jak następuje

$$W_{en}/kT = C_{11}(I_1-3) + C_{21}(I_1^2-9) + C_{12}(I_2-3) + \delta(def) \quad (29)$$

gdzie $I_1 = tr_{\underline{\underline{\gamma}}}$; $I_2 = [(tr_{\underline{\underline{\gamma}}})^2 - tr_{\underline{\underline{\gamma}}^2}]/2$, są, odpowiednio, pierwszym i drugim niezmiennikiem lewego tensora deformacji Cauchy - Green'a, $\underline{\underline{\gamma}} = \underline{\underline{\Lambda}}^T$. Funkcja deformacji, $\delta(def)$, jest sumą wyrażeń o kolejnych

rzędach określonych przez $(I_1 - 3)^n/n!$; ($n = 3, 4, \dots$). Widać więc, że przybliżenie rozwinięcia (29) do trzech pierwszych wyrazów, jest dobrym przybliżeniem w przypadku małych deformacji.

Stałe równania konstytutywnego, C_{11}, C_{21}, C_{12} , zależą od stosunku długości konturowych łańcuchów, L_1/L_2 , oraz od kształtu niezdeformowanego tetraedru. Ze względu na dosyć rozbudowaną postać, są przedstawione w "Uzupełnieniu" załączonym na końcu pracy. Widać więc, że splątanie, w odróżnieniu od układu z trwałym węzłem, prowadzi do nieliniowego równania konstytutywnego nawet dla łańcuchów o statystyce gaussowskiej. Jest to nowy jakościowo wniosek, ponieważ dla układu z trwałym węzłem nieliniowe równania konstytutywne uzyskuje się dopiero po uwzględnieniu niegaussowskiej statystyki łańcuchów^{3,4}. Ponadto efekty nieliniowe wynikające z niegaussowskiej statystyki układu z trwałym węzłem, nie dają równania konstytutywnego potwierdzonego przez doświadczenie. Problem ten zostanie dokładniej omówiony w dalszej części pracy.

W dalszej części pracy zostanie założone, że układ jest monodispersyjny t.zn. $L_1 = L_2$, oraz, że tetraedr w stanie niezdeformowanym jest regularny. Założenie to wydaje się rozsądne, jeśli ma opisywać jednorodny układ ze splątaniem. Jedynym parametrem opisującym obecnie stałe równania konstytutywnego jest parametr A , będący kwadratem jednakowej długości każdego ze zredukowanych wektorów, H_{-0j} . Jest to istotny parametr, charakteryzujący średnie odległości końców łańcuchów, w układzie w stanie niezdeformowanym. W konsekwencji charakteryzuje on energię swobodną układu w stanie odniesienia. W teorii usieciowanych układów z trwałymi

węzłami parametr A nazywany jest współczynnikiem kontrakcji. Podobnie jak energia swobodna, również potencjał elastyczności usieciowanych gaussowskich układów jest wprost proporcjonalny do współczynnika kontrakcji⁴.

Rysunek 2., przedstawia wartości stałych równania konstytutywnego w funkcji parametru A . Widać, że stałe C_{11} i C_{12} są dodatnio określone i wartość ich wzrasta wraz ze wzrostem parametru A , zaś stała C_{21} jest ujemnie określona i maleje ze wzrostem A . Zależność stałych od parametru A jest prawie liniowa. Charakter zależności energii deformacji od parametru A jest w przypadku łańcuchów gaussowskich taki sam dla splątania i trwałego węzła. Jest to dosyć oczywiste, ponieważ w jednym i w drugim przypadku kształt niezdeformowanego tetraedru determinuje energię swobodną układu odniesienia. Oczywiście w przypadku trwałego węzła brak efektów nieliniowych ($C_{21}=C_{12}=0$).

Małe odstępstwo od liniowego charakteru zależności stałych równania konstytutywnego od parametru A , jest scharakteryzowane przez rysunek 3. Widać, że efekt ten jest większy dla małych wartości parametru A , co nie jest istotne z fizycznego punktu widzenia.

Na rysunku 4 porównano: energię deformacji splątanych łańcuchów gaussowskich, W_{en} , oraz energię, W_{1j} , analogicznego układu monodispersyjnego ze zlokalizowanym węzłem, w funkcji jednoosiowej izochorycznej deformacji. Energia deformacji splątania jest większa niż energia deformacji układu z trwałym węzłem. Różnica ta maleje wraz ze wzrostem stopnia deformacji λ , oraz ze wzrostem parametru kontrakcji A , t.zn. ze zmianą wymiarów tetraedru.

Taka zależność jest oczywista, ponieważ wzrost stopnia deformacji oraz wzrost wymiarów tetraedru prowadzi do lokalizacji węzła.

Wniosek, że stosunek, $W_{en}/W_{1j} > 1$, dotyczy dwu identycznych tetraedrów wyjściowych deformowanych w jednakowym stopniu. W tym przypadku, nie jest on sprzeczny z fizycznym charakterem zmian energii w funkcji deformacji. Energia ta jest zdefiniowana we wzorze (22), jako różnica energii swobodnej pomiędzy stanem zdeformowanym i niezdeformowanym. Ponieważ energia swobodna układu ze splątaniem jest niższa niż energia układu z trwałym węzłem, zaś wzrost deformacji prowadzi do lokalizacji węzła, to różnica energii swobodnej pomiędzy stanem zdeformowanym i niezdeformowanym dla splątania jest większa niż analogiczna różnica dla układu z trwałym węzłem. Jednak przenoszenie uzyskanych wniosków na większe układy może być ryzykowne. Paramter kontrakcji A , dobrze określony w teorii usieciowanych układów polimerowych, nie musi być taki sam w odniesieniu do układu splątań. W takim przypadku, porównanie energii deformacji dla układu splątanych łańcuchów polimerowych i układu z trwałymi węzłami, będzie polegało, w zakresie stosowanego modelu, na porównaniu energii deformacji tertaedru ze splątaniem i tetraedru z trwałym węzłem dla dwu różnych wartości parametru A . Takie postępowanie może doprowadzić do wniosku co do stosunku W_{en}/W_{1j} , jakościowo różnego do wyników pokazanych na rysunku 4.

Wyznaczenie teoretycznych przebiegów zależności siły od deformacji pozwala na bezpośrednie porównanie teorii z doświadczeniem. W przypadku jednoosiowej deformacji izochorycznej, siła deformacji splątania, $f_{en}(\lambda)$, jest zdefiniowana przez pochodną energii

deformacji, $W_{en}(\lambda)$, po deformacji, λ :

$$f_{en}(\lambda) = dW_{en}(\lambda) / d\lambda \quad (30)$$

Na rysunku 5. podano przebiegi krzywych teoretycznych stosunku siły deformacji splećcia, $f_{en}(\lambda)$, do siły deformacji układu ze zlokalizowanym węzłem, $f_{1j}(\lambda)$. Stosunek ten jest większy od jedności i dąży do 1, ze wzrostem stopnia deformacji i wymiarów tetraedru. Przyczyny takiego zachowania układu są takie same, jak w przypadku energii deformacji. Również dla sił są aktualne uwagi dotyczące przenoszenia wniosków na większe układy.

Na rysunku 6. przedstawiono teoretyczne przebiegi zredukowanej siły deformacji $f_{en}^*(\lambda) = f_{en}(\lambda) / (\lambda - \lambda^{-2})$. Wielkość ta często ilustruje wyniki doświadczalne¹¹. Jak wynika z wykresu, jakościowy charakter przebiegu krzywej teoretycznej, jest w zakresie rozpatrywanych stopni deformacji, zgodny z danymi doświadczalnymi. Również rząd wielkości, potwierdzonego przez doświadczenie spadku krzywych ze wzrostem deformacji w ich początkowym zakresie, przewiduje teoria prawidłowo. Stąd wniosek, że nieliniowe równanie konstytutywne, przybliżone przez trzy pierwsze wyrazy rozwinięcia równania (29) prawidłowo (pod względem jakościowym i ilościowym) opisuje przebiegi krzywych doświadczalnych w zakresie niezbyt dużych deformacji. W przypadku większych deformacji konieczne jest uwzględnienie kolejnych wyrazów rozwinięcia. Jest to jednak zagadnienie dosyć obszerne i będzie treścią osobnej publikacji.

Na koniec rozdziału kilka uwag na temat porównania prezentowanej teorii splećcia i teorii nieliniowego równania konstytu

tywnego układu z trwałymi węzłami⁴. Jak już było powiedziane, efekty nieliniowe ze względu na deformację pojawiają się w równaniu konstytutywnym układów z trwałymi węzłami po uwzględnieniu niegaussowskiej statystyki łańcuchów składowych układu. Prowadzi to do wyniku, że stała równania konstytutywnego $C_{21} > 0$, zaś stała $C_{12} < 0$, oraz obie są odwrotnie proporcjonalne do długości konturowej łańcuchów. Stąd wniosek, w odróżnieniu do analizowanego tu modelu, że równanie konstytutywne staje się liniowe w przypadku wzrostu długości konturowej łańcuchów. Drugi wniosek, że nieliniowe równanie konstytutywne układu z trwałym węzłem, ze względu na znaki stałych C_{21} i C_{12} , nie opisuje prawidłowo wyników doświadczalnych.

Widać więc, że zachowanie realnych układów polimerowych trzeba tłumaczyć obecnością splątań, lub też innych efektów jak np. oddziaływania dalszego zasięgu¹², nie zaś niegaussowską statystyką, czysto entropowych układów z trwałymi węzłami.

WYNIKI I DYSKUSJA

Jako model układu zastosowano zmodyfikowany tetraedr Flory'ego-Rehnera, zastępując zlokalizowany węzeł przez "kontakt", ślizgający się po konturach łańcuchów (rys,1.). Liczba stopni swobody, w stosunku do węzła zlokalizowanego, jest obecnie większa o dwa. Opisują one możliwość ślizgania się "kontaktu".

W rozdziale pt. "Statystyka układu", wyznaczono liczbę mikrostanów realizujących makrostan układu dla ogólnego przypadku statystyki niegaussowskiej splątanych łańcuchów. Energia swobodna i energia deformacji splątania, zostały wyznaczone w szczególnym

przypadku statystyki gaussowskiej. Energia swobodna afinicznie zdeformowanego tetraedru jest nieliniową funkcją deformacji. Fakt ten prowadzi do nieliniowego równania konstytutywnego (Wyrażenie (29)). Równanie konstytutywne jest szeregiem rozwinięcia po niezmiennikach deformacji. W pracy podano w postaci jawnej wyrazy do drugiego rzędu. Rząd kolejnych wyrazów rozwinięcia jest określony przez wielkości $(I_1 - 3)^n/n!$; $n=3,4,\dots$. Wykresy prezentowane w pracy, są oparte na równaniu konstytutywnym ograniczonym do rozwinięcia drugiego rzędu. Mogą więc ilustrować przypadki niezbyt dużych deformacji.

Stałe równania konstytutywnego, C_{11}, C_{21}, C_{12} , są określone przez stosunek długości konturowych splecanych łańcuchów i kształt niezdeformowanego tetraedru. W przypadku układu jednakowych łańcuchów, oraz dla regularnego tetraedru niezdeformowanego, jedynym parametrem określającym stałe, jest kwadrat odległości od środka geometrycznego tetraedru do jego wierzchołków. Parametr ten, przez analogię do teorii układów ze zlokalizowanymi węzłami, jest nazywany współczynnikiem kontrakcji, A . Współczynniki równania konstytutywnego są prawie liniowo zależne od parametru A (rys. 2). Nieliniowość jest bardzo słaba i ilustruje ją wykres z rysunku 3. Znaki stałych C_{11}, C_{21}, C_{12} są takie, że równanie konstytutywne jakościowo dobrze opisuje zachowanie zdeformowanego układu.

Porównano energię deformacji splecania, W_{en} , z energią deformacji układu ze zlokalizowanym węzłem, W_{Lj} , dla takiej samej wartości parametru kontrakcji A .

Z pracy wynika, że energia deformacji splecania, jest większa od energii deformacji układu ze zlokalizowanym węzłem (rys. 4.).

Wniosek ten wydaje się uzasadniony poprzez następujące fakty. Energia deformacji jest zdefiniowana jako różnica pomiędzy energią swobodną w stanie zdeformowanym i w stanie niezdeformowanym. Energia swobodna układu ze splątaniem jest niższa, niż energia swobodna układu z trwałym węzłem. Izochoryczna, jednoosiowa deformacja splątania powoduje lokalizację węzła. Wartość stosunku W_{en}/W_{lj} maleje ze wzrostem deformacji oraz ze wzrostem parametru A , ponieważ również wzrost wymiarów niezdeformowanego tetraedru powoduje lokalizację węzła. Podobne wnioski uzyskano z porównania siły deformacji układu ze splątaniem i układu z trwałym węzłem (rys. 5.). Przenoszenie powyższych wniosków, uzyskanych na bazie jednakowych wymiarów niezdeformowanych tetraedrów na większe układy splątań i układy trwałych węzłów nie jest oczywiste. Parametr kontrakcji A , dla układu ze splątaniem i układu z trwałym węzłem, może być różny, co może jakościowo zmienić powyższe wnioski dotyczące energii i siły deformacji.

Weryfikacja doświadczalna teoretycznego równania konstytutywnego prezentowanego w pracy, została dokonana przez wyznaczenie teoretycznych przebiegów sił dla jednoosiowej deformacji izochorycznej (rys. 6.). Przebiegi te są potwierdzone pod względem ilościowym i jakościowym przez eksperyment¹¹. Daje to podstawę do wniosku, że splątanie może być jednym z mechanizmów istotnie wpływających na zachowanie deformowanych układów polimerowych.

Wszystkie wnioski niniejszej pracy, poza rozdziałem "Statystyka układu", dotyczą układów o długich łańcuchach i małych stopni deformacji. Kolejny stopień uogólnienia teorii na przypadki krótszych łańcuchów i większych deformacji, będzie treścią kolejnych prac z tego cyklu.

L I T E R A T U R A

- 1) Guth E., Mark H.F., Monatsh. Chem., 65, 93, (1934)
- 2) Kuhn W., Kolloid Z., 68, 2, (1934)
- 3) Guth E., J.Polymer Sci., 12, 89, (1966)
- 4) Ziabicki A., Colloid & Polymer Sci., 252, 767, (1974)
- 5) Kramer O., Carpenter R.L., Ty V. and Ferry J.O., Macromolecules, 7, 79, (1974)
- 6) Cohen R.E., Tschcegl N.W., Int.J. Polymeric Mat., 3, 3, (1974)
- 7) Prager S., Frisch H.L., J.Chem.Phys., 46, 1475, (1967)
- 8) Edwards S., Proc.Phys.Soc.(London), 91, 513, (1967); 92, 9, (1967)
- 9) Ziabicki A., Colloid & Polymer Sci., 1, 1, (1976)
- 10) Kuhn W., Grün F., Kolloid - Z., 101, 248, (1942)
- 11) Mullins L., J.Appl.Polymer Sci., 1, 129, (1958); 2, 257, (1959)
- 12) Ziabicki A., Walasek J., Brit. Polymer J. (w druku, 1985).

UZUPEŁNIENIE

$$C_{11} = B_1 + 2B_2 + B_3$$

$$C_{21} = -B_2/2$$

$$C_{12} = B_2 - B_3$$

$$B_1 = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^4 [(H_{-0j})_1^2 / (1+\tau_j) + \right. \\ \left. - (\sum_{j=1}^4 H_{-0j} / \sqrt{n_j} (1+\tau_j))_1^2 / (\sum_{j=1}^4 1/n_j (1+\tau_j)) \right\rangle$$

$$B_2 = \frac{1}{5} \langle (A_x^2 + A_y^2 + A_z^2) \rangle + \frac{2}{15} \langle (A_x A_y + A_x A_z + A_y A_z) \rangle + \\ + \frac{1}{15} \langle (B_{xy}^2 + B_{xz}^2 + B_{yz}^2) \rangle$$

$$B_3 = \frac{1}{15} \langle (A_x^2 + A_y^2 + A_z^2) \rangle + \frac{4}{15} \langle (A_x A_y + A_x A_z + A_y A_z) \rangle - \\ - \frac{1}{30} \langle (B_{xy}^2 + B_{xz}^2 + B_{yz}^2) \rangle$$

$$A_x = \sum_{j=1}^4 b_j x_j^2 - \sum_{j=1}^4 \sum_{l=1}^4 c_{jl} x_j x_l$$

$$A_y = \sum_{j=1}^4 b_j y_j^2 - \sum_{j=1}^4 \sum_{l=1}^4 c_{jl} y_j y_l$$

$$A_z = \sum_{j=1}^4 b_j z_j^2 - \sum_{j=1}^4 \sum_{l=1}^4 c_{jl} z_j z_l$$

$$B_{xy} = 2 \sum_{j=1}^4 b_j x_j y_j - \sum_{j=1}^4 \sum_{l=1}^4 c_{jl} (x_j y_l + x_l y_j)$$

$$B_{xz} = 2 \sum_{j=1}^4 b_j x_j z_j - \sum_{j=1}^4 \sum_{l=1}^4 c_{jl} (x_j z_l + x_l z_j)$$

$$B_{yz} = 2 \sum_{j=1}^4 b_j y_j z_j - \sum_{j=1}^4 \sum_{l < j} c_{jl} (y_j z_l + y_l z_j)$$

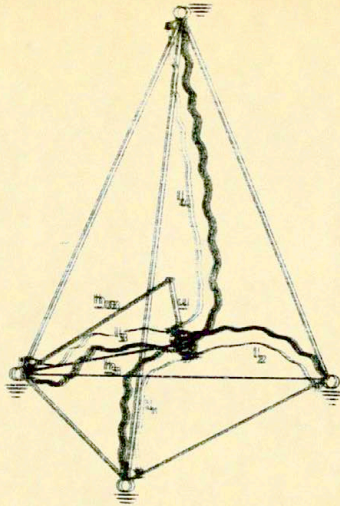
x_j, y_j, z_j - składowe wektora H_{Oj} w układzie związanym na stałe z tetraedrem,

$$b_j = \frac{3}{2} \{ [(1+\tau_j)^{-1} - \langle (1+\tau_j)^{-1} \rangle] - [(\sum_{j=1}^4 1/n_j (1+\tau_j))^{-1} (1/n_j (1+\tau_j)^2) + \langle (\sum_{j=1}^4 1/n_j (1+\tau_j))^{-1} (1/n_j (1+\tau_j)^2) \rangle] \}$$

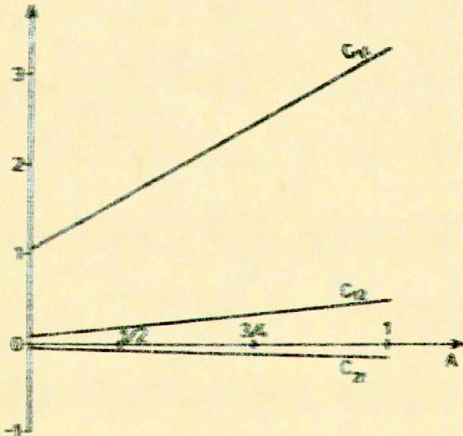
$$c_{jl} = 3 [(\sum_{j=1}^4 1/n_j (1+\tau_j))^{-1} (1/\sqrt{n_j n_l} (1+\tau_j)(1+\tau_l)) + \langle (\sum_{j=1}^4 1/n_j (1+\tau_j))^{-1} (1/\sqrt{n_j n_l} (1+\tau_j)(1+\tau_l)) \rangle]$$

$\tau_1 = -\tau_2 = x$; $\tau_3 = -\tau_4 = y$; $n_1 = n_2 = L_1/2b$; $n_3 = n_4 = L_2/2b$ (patrz wzór (19))

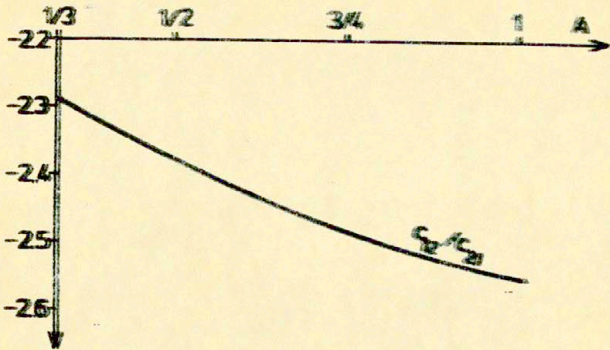
$\langle \rangle$ - średnia liczona numerycznie z funkcją rozkładu $\sigma(x, y)$
(patrz wzór (28))



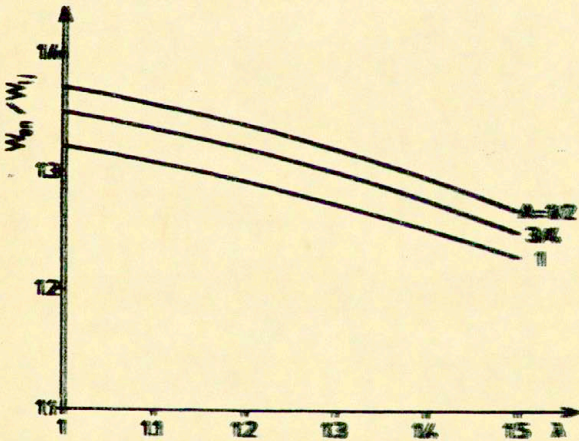
Rys. 1. Zmodyfikowany tetraedr Flory'ego-Behnnera, ze splątaniem, "O" - początek kartezjańskiego układu współrzędnych, \vec{h}_{1-4} - wektory wodzące wierzchołków tetraedru, \vec{u} - wektor wodzący niezlokalizowanego węzła; l_1, l_2, l_3, l_4 - długości krawędzi łańcuchów.



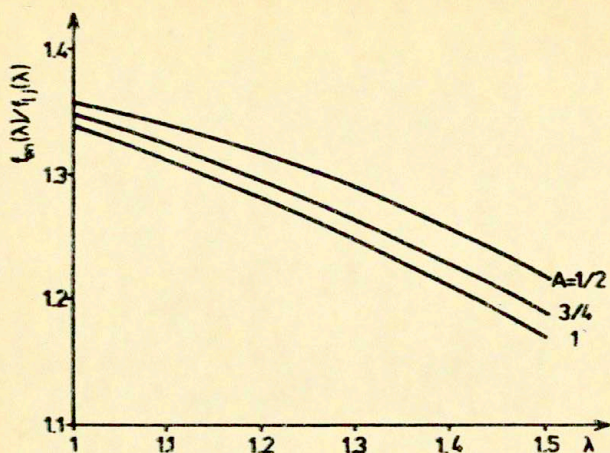
Rys. 2. Zależność stałych równania konstytutywnego, C_{11}, C_{21}, C_{12} , od współczynnika kontrakcji, A .



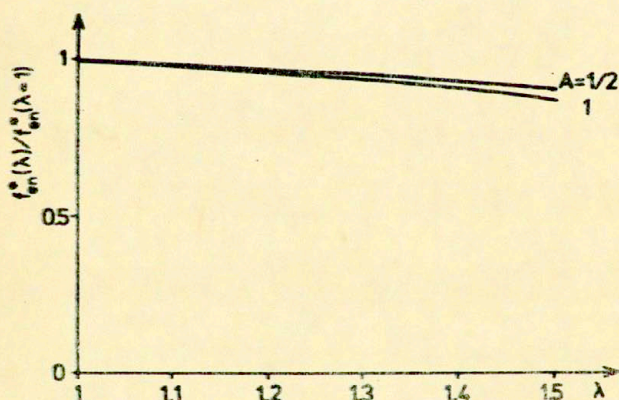
Rys. 3. Zależność stosunku C_{12}/C_{21} dla statycznych równania konstytatywnego, od współczynnika kontrakcji λ .



Rys. 4. Zależność stosunku energii deformacji spłątania, W_{cm} , do energii deformacji układu ze zlokalizowanym węzłem, W_{11} , od stopnia jednostopowej izocentrycznej deformacji λ dla różnych wartości współczynnika kontrakcji λ .



Rys. 5. Zależność stosunku siły deformacji splątania, $f_{en}(\lambda)$, do siły deformacji układu ze zlokalizowanym węzłem, $f_{1j}(\lambda)$, od stopnia jednoosiowej izochorycznej deformacji λ dla różnych wartości parametru kontrakcji A .



Rys. 6. Zależność stosunku zredukowanej siły deformacji splątania, $f_{en}^*(\lambda) = f_{en}(\lambda)/(\lambda - \lambda^2)$ do wartości $f_{en}^*(\lambda=1)$, od stopnia jednoosiowej izochorycznej deformacji λ dla dwu wartości współczynnika kontrakcji A .

STRESZCZENIE

Jednym z mechanizmów molekularnych wpływających istotnie na własności makroskopowe układów łańcuchów polimerowych jest t.zw. "splątanie kontaktowe". Ogranicza ono liczbę stopni swobody konfiguracyjnej w stosunku do układu niezależnych łańcuchów poprzez pozostawanie ich w kontakcie, który może przesuwac się swobodnie wzdłuż konturów łańcuchów oraz przemieszczać się jako całość w przestrzeni fizycznej. Graniczny przypadek kontaktu bez ślizgania się odpowiada trwałemu węzłowi. W pracy rozważono wpływ splątania na elastyczność układu polimerowego i porównano z elastycznością układu z węzłami trwałymi. W celu opisu statystyki układu i uzyskania funkcji termodynamicznych, wyznaczono maksymalną liczbę mikrostanów przy uwzględnieniu warunku na powiązanie segmentów statystycznych w łańcuchy oraz stopni swobody kontaktu: przemieszczenie w przestrzeni fizycznej i ślizgania się kontaktu po konturach splątanych łańcuchów. Rozważania przeprowadzono dla modelowego tetraedru Flory'ego-Rehnera, w którym trwały węzeł został zastąpiony przez ślizgający się kontakt (splątanie).

Energia swobodna układu ze splątaniem, jako posiadającego większą liczbę stopni swobody jest mniejsza od energii swobodnej układu z trwałym węzłem. Energia deformacji została zdefiniowana przez różnicę energii swobodnej układu zdeformowanego i niezdeformowanego. Jest ona, przeciwnie niż całkowita energia swobodna, większa dla tetraedru ze splątaniem niż dla identycznego tetraedru z trwałym, zlokalizowanym węzłem. Splątanie wprowadza do równania konstytutywnego nieliniowe wyrazy ze względu na deformację. Nie znikają one nawet w przypadku statystyki gaussowskiej łańcuchów układu, tzn. gdy długość łańcuchów wzrasta do nieskończoności. W przypadku trwałego węzła nieograniczony wzrost długości łańcuchów odpowiada liniowemu równaniu konstytutywnemu. Opis zachowania deformowanego układu uzyskany na podstawie równania konstytutywnego uwzględniającego efekt splątania jest potwierdzony przez doświadczenie w odróżnieniu od równania konstytutywnego uzyskanego dla układów tylko z trwałymi węzłami, którego eksperyment nie potwierdza.