Michał Kość

12/81

WPŁYW DEFORMACJI MOLEKULARNEJ NA TERMODYNAMIKĘ KRYSTALIZACJI SIECI POLIMEROWYCH

PRACA DOKTORSKA

P. 269

WARSZAWA 1981

http://rcin.org.pl

ISSN 0208-5658

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 16 marca 1981 r.

Zarejestrowana pod nr 12/1981

P r a c a d o k t o r s k a

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN
BIBLIOTEKA
57101

N a p r a w a c h r ę k o p i s u

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Nakład 150 egz. Ark.wyd. 6. Ark. druk. 9 .
Oddano do drukarni w marcu 1981 r.
Nr zamówienia 201/0/81

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,
ul.Śniadeckich 8

http://rcin.org.pl

Michał Kość

Pracownia Fizyki Polimerów

5.53 - polimery

WPŁYW DEFORMACJI MOLEKULARNEJ NA TERMODYNAMIKĘ KRYSTALIZACJI SIECI POLIMEROWYCH

SPIS TREŚCI

I. *Wprowadzenie*

1. Wstęp i cel pracy 5
2. Przegląd teorii orientowanej krystalizacji polimerów usieciowanych 6
3. Koncepcja pracy 21

II. *Teoria deformacji sieci amorficznej*

1. Pojęcia podstawowe 26
2. Energia swobodna i naprężenia 29

III. *Teoria deformacji i krystalizacji sieci częściowo krystalicznej*

1. Pojęcia podstawowe 42
2. Energia swobodna amorficznej części sieci 45

http://rcin.org.pl

3. Analogie pomiędzy siecią polimerową a siecią elektryczną 53

4. Energia swobodna i naprężenia w trakcie szybkiej deformacji sieci częściowo krystalicznej 57

5. Zmiany energii swobodnej i naprężenia w trakcie równowagowej krystalizacji sieci zdeformowanej . . . 64

IV. *Wyniki obliczeń numerycznych*

1. Szybka deformacja sieci częściowo krystalicznej . . . 78

2. Równowagowa krystalizacja sieci zdeformowanej 91

V. *Dyskusja i wnioski*

1. Dyskusja 105

2. Wnioski 113

Bibliografia 117

Spis ważniejszych oznaczeń 121

Dodatki

Dodatek A 125

Dodatek B 134

Dodatek C 136

Dodatek D 139

Dodatek E 141

http://rcin.org.pl

Rozdział I

Wprowadzenie

I.1 Wstęp i cel pracy

Krystalizacja polimerów usieciowanych w stanie zdeformowanym jest problemem szczególnie interesującym z praktycznego i teoretycznego punktu widzenia. Zjawisko to stanowi istotne ogniwo procesu przetwórstwa polimerów. Jego teoretyczna analiza pozwolić może na tworzenie materiałów o wybranych własnościach oraz prowadzić do usprawnienia procesu ich produkcji.

Pierwsze teorie krystalizacji polimerów w stanie zdeformowanym powstały pod koniec lat czterdziestych. Również obecnie kontynuowane są prace w tym zakresie. Opublikowane dotąd rezultaty rozważań teoretycznych oparte są często na nie w pełni uzasadnionych założeniach. Celem przedstawianej pracy jest stworzenie teorii krystalizacji, w której te dowolne założenia są w dużej mierze osłabione. W szczególności dotyczy to założeń związanych z morfologią i orientacją powstających krystalitów. Uwzględniony zostanie również wpływ struktury sieci na jej własności w stanie częściowo krystalicznym oraz związek między orientacjami łańcuchów a morfologią powstających z nich krystalitów. Istotną cechą analizowanego dalej modelu będzie ruchomość węzłów sieci a także swoboda wyboru przez każdy

http://rcin.org.pl

z krystalizujących łańcuchów optymalnego ze względów termodynamicznych typu krystalizacji.

Przyjęte w pracy założenia modelowe nie były dotąd równocześnie przyjmowane w żadnej z opublikowanych teorii. Powinny one doprowadzić do bardziej ogólnych i poprawniejszych rezultatów.

Celem niniejszej pracy będzie uzyskanie odpowiedzi na następujące pytania:

a) jaka jest zależność stopnia krystaliczności oraz naprężeń powstających w sieci od przyłożonej deformacji oraz temperatury krystalizacji ?

b) czy występuje i jakie wywołuje efekty zmiana morfologii krystalitów pod wpływem różnych warunków zewnętrznych ?

c) jakie znaczenie ma struktura sieci (w tym długości konturowe jej łańcuchów) w procesie krystalizacji ?

Na te podstawowe pytania szukać będziemy odpowiedzi w przedstawianej pracy, rozważając nowy model sieci i procesu jej krystalizacji.

I.2 Przegląd teorii orientowanej krystalizacji polimerów usieciowanych

Wśród problemów wiążących się z krystalizacją usieciowanych polimerów wyróżnić można kilka podstawowych zagadnień o największym znaczeniu praktycznym i teoretycznym. Zaliczyć do nich można problemy: orientacji i morfologii tworzących się krystalitów, temperatury topnienia i stopnia krystaliczności sieci oraz naprężeń powstających w sieci w trakcie jej krystalizacji.

Istniejące teorie krystalizacji ze względu na używane metody podzielić można na dwie klasy: teorie termodynamiczne i kinetyczne.

http://rcin.org.pl

Teorie kinetyczne krystalizacji usieciowanych polimerów (*Kobayashi, Nagasawa* [1] , *Zurabian, Baranow, Frenkel* [2-3]) są rozszerzeniem teorii kinetycznych dla polimerów nieusieciowanych (*Hoffman* [4]). Rozszerzenie polega na uwzględnieniu zmian energii swobodnej powstających wskutek deformacji amorficznych części łańcuchów. Zmiana ta prowadzi do nowych parametrów zarodka krytycznego - wielkości, energii swobodnej. Porównanie energii zarodka krytycznego w przypadku krystalizacji typu sfałdowanych oraz w pełni wyprostowanych łańcuchów pozwala przewidywać morfologię powstających krystalitów.

Teorie termodynamiczne opierają się na obliczeniach podstawowej wielkości termodynamicznej jaką jest energia swobodna krystalizacji. Analizując jej zależność od parametrów układu można określić własności sieci w stanie równowagi termodynamicznej. W dalszym ciągu tego przeglądu szczegółowo omówione zostaną fundamentalne teorie termodynamiczne. Są one lepiej rozwinięte od teorii kinetycznych. Przedstawiana praca ma również podobny charakter.

Do pierwszych znaczących w historii teorii krystalizacji sieci polimerowych należy praca *Flory'ego* [5]. Schemat tej teorii przedstawić można następująco.

Rozważanym stanem początkowym sieci jest stan w pełni krystaliczny. W stosunku do tego stanu obliczana jest zmiana energii swobodnej. Proces topnienia sieci *Flory* rozbija na dwa etapy wprowadzając pośredni stan, który odpowiada częściowo krystalicznym swobodnym łańcuchom o równowagowym rozkładzie odległości koniec-koniec. W pierwszym etapie, przejścia od stanu początkowego do stanu pośredniego, zmiana energii swobodnej jest identyczna jak w przypadku topnienia polimeru nieusieciowanego. Drugi etap procesu, w którym częściowo krystaliczne łańcuchy swobodne zamieniają się w sieć częściowo krystaliczną, związany jest ze zmianą rozkładu odległości

http://rcin.org.pl

koniec-koniec łańcuchów. W stanie końcowym rozkład ten jest według *Flory'ego* rozkładem występującym w zdeformowanej afinicznie sieci amorficznej. Końcowa faza procesu polega na dopasowywaniu częściowo krystalicznych łańcuchów nieusieciowanych do zadanych przez deformację położeń węzłów sieci.

Zgodnie z powyższymi rozważaniami całkowitą zmianę energii swobodnej zapisać można w postaci :

$$\Delta F = \Delta F_{sw} + \int F_{am}(\underline{h}) \nu_{sieć}(\underline{h}) d\underline{h} - \int F_{am}(\underline{h}) \nu_{sw}(\underline{h}) d\underline{h} \quad ,$$

gdzie zastosowano następujące oznaczenia:

ΔF_{sw} - zmiana energii swobodnej w pierwszym etapie procesu,

$\underline{h}$ - wektor koniec-koniec łańcucha sieci,

$F_{am}(\underline{h})$ - energia swobodna amorficznej części łańcucha scharakteryzowanego przez wektor $\underline{h}$,

$\nu_{sieć}(\underline{h})$ - równowagowy rozkład wektorów koniec-koniec łańcuchów sieci amorficznej, zdeformowanej,

$\nu_{sw}(\underline{h})$ - równowagowy rozkład wektorów koniec-koniec łańcuchów częściowo krystalicznych, swobodnych.

Do obliczenia całkowitej zmiany energii swobodnej wykorzystano kilka upraszczających założeń. Autor przyjął m.in. , że:

- krystality zorientowane są zgodnie z osią deformacji jednoosiowego rozciągania ,
- składowa wektora koniec-koniec amorficznej części łańcucha w kierunku osi deformacji oś OZ wynosi

$$\underline{h}_{am}|_z = \pm(|\underline{h}_z| - r) \quad ,$$

gdzie r jest odległością między końcami krystalitu,

- wszystkie krystality są tej samej wielkości i mają postać w pełni wyprostowanych łańcuchów.

http://rcin.org.pl

Dodatkowe założenie zawarte jest w samym schemacie rozumowania. Jest nim zadanie rozkładu wektora $\underline{h}$ w stanie końcowym. Odpowiada ono przyjęciu niezmienności położeń węzłów sieci w trakcie krystalizacji.

Znajomość energii swobodnej sieci jako funkcji stopnia krystaliczności, temperatury krystalizacji oraz deformacji umożliwia wyznaczenie wielkości obserwowalnych fizycznie. W pracy *Flory'ego* obliczono: równowagowy stopień krystaliczności, (odpowiadający minimum energii swobodnej) oraz początkową temperaturę krystalizacji (temperaturę, w której równowagowy stopień krystaliczności równy jest zeru). Wyznaczono również zależności siły zwrotnej od stopnia deformacji.

Równowagowy stopień krystaliczności w omawianej teorii jest monotonicznie rosnącą funkcją stopnia deformacji. Wynik ten zgodny jest z intuicyjnymi oczekiwaniami dla krystalizacji o postaci w pełni wyprostowanych łańcuchów. W temperaturze równej temperaturze topnienia nieskończenie dużego, doskonałego kryształu T_m^0 oraz braku deformacji, przewidywany równowagowy stopień krystaliczności jest większy od zera. *Flory* wiąże ten fakt z niepoprawnością czynionych przybliżeń w zakresie małych deformacji. Stąd też dla sieci słabo zorientowanych również podany wzór, określający początkową temperaturę krystalizacji jest niesłuszny.

Siłę zwrotną *Flory* oblicza jako pochodną minimalnej energii swobodnej (w odniesieniu do stopnia krystaliczności) względem stopnia deformacji. Krystalizacja sieci powoduje, w przedstawionej teorii, zmniejszanie się siły zwrotnej. Obniżenie to jest najsilniejsze dla niezbyt dużych i małych deformacji.

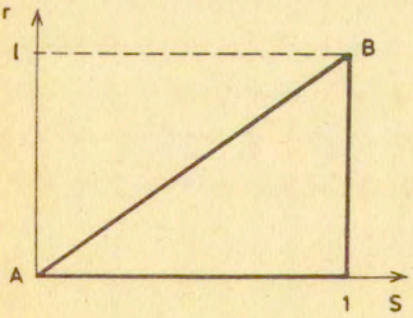
Teoria *Flory'ego* doczekała się rozszerzeń. Jedno z nich przedstawione zostało przez *Smitha* [6]. Autor uwzględnił w swojej pracy

http://rcin.org.pl

możliwość tworzenia się krystalitów o orientacji niezgodnej z osią deformacji. Całkowita zmiana energii swobodnej potraktowana została jako średnia ważona względem orientacji. Użytą wagę związano z prawdopodobieństwem wystąpienia pewnej ilości segmentów łańcucha o zadanej orientacji. Inne uogólnienie teorii *Flory'ego* zaproponował *Wu* [7]. Scharakteryzował on krystalizujący łańcuch z pomocą dwóch niezależnych zmiennych: stopnia krystaliczności oraz długości krystalitu. W ten sposób możliwe było rozważenie różnych morfologii krystalitów. Przedmiotem analizy są w teorii *Wu* własności stanu równowagii sieci - będącego stanem o minimalnej energii swobodnej. Zmiana energii swobodnej obliczona została zgodnie ze schematem zaproponowanym przez *Flory'ego*. Zakres zmienności używanych przez *Wu* zmiennych podlega następującym warunkom:

- stopień krystaliczności, s, równy stosunkowi długości konturowej krystalicznej części łańcucha do jego całkowitej długości konturowej, jest nieujemny i mniejszy od jedności,
- odległość koniec-koniec, r, krystalitu jest conajwyżej równa długości konturowej części łańcucha tworzącej krystalit.

Dopuszczalne stany przedstawiają punkty przestrzeni fazowej (r,s) leżące wewnątrz lub na brzegu trójkąta ABC z rysunku(I.1).



Rys. I.1 Zakres zmienności zmiennych charakteryzujących krystality w teorii *W.L.Wu*.
s - stopień krystaliczności,
r - odległość koniec-koniec krystalitu ,
l - długość konturowa łańcucha.

http://rcin.org.pl

Punkty leżące wewnątrz trójkąta ABC odpowiadają krystalitom o sfałdowanych łańcuchach; punkty odcinka AB krystalitom o w pełni wyprostowanych łańcuchach.

Wu zanalizował położenie minimum energii swobodnej w zależności od zewnętrznych parametrów układu. Okazało się, że dla temperatur $T < T_m^0$ termodynamicznie stabilne są krystality o w pełni wyprostowanych łańcuchach. Dla $T > T_m^0$ oraz stopnia deformacji λ mniejszego od pewnej wartości krytycznej λ_c minimum energii swobodnej znajduje się wewnątrz trójkąta ABC ; dla λ większego od λ_c na brzegu AB. Podano zależność krytycznej deformacji λ_c od temperatury oraz masy cząsteczkowej krystalizujących łańcuchów. Przedyskutowane zostało również zachowanie się krystalitów w procesie równowagowego topnienia tj. topnienia przebiegającego przez stany równowagi układu. Podobnie jak *Flory*, *Wu* wyznaczył w swoim modelu początkową temperaturę krystalizacji. W szczególnym przypadku sieci izotropowej (niezdeformowanej) zależność tej temperatury od masy cząsteczkowej łańcuchów, jest wg. analizy autora jakościowo zgodna z wynikami doświadczalnymi wskazującymi na obniżanie się temperatury topnienia wraz ze wzrostem stopnia usieciowania polimeru [8-9].

Oddzielnie omówiony został w pracy *Wu* problem wpływu energii związanej z fałdowaniem łańcuchów. Z przedstawionych rozważań wynika, że spośród wszystkich możliwych typów fałdowania się łańcucha wewnątrz krystalitu najbardziej prawdopodobne jest tworzenie się dwóch sfałdowań. Krystality takie są stabilne tylko dla pewnych wartości parametrów T,λ. W przypadku polietylenu oprócz możliwych minimów energii swobodnej odpowiadających sfałdowanym łańcuchom, istnieje niezależnie od temperatury oraz deformacji minimum dla krystalitów o w pełni wyprostowanych łańcuchach. Gdy wielkość sfałdowania (grubość krystalitu) określona jest z pomocą

http://rcin.org.pl

teorii kinetycznych zachowanie układu jest jakościowo identyczne jak w przypadku całkowitego zaniedbania efektów powierzchniowych.

Podstawowe, wprowadzone przez *Wu* udoskonalenie teorii *Flory'ego* polega na osłabieniu założeń dotyczących morfologii krystalitów. Możliwe dzięki temu stało się porównanie dwóch konkurencyjnych typów krystalizacji (o w pełni wyprostowanych i sfałdowanych łańcuchach). Popełniony został jednak dość istotny błąd. Rozciągnięcie obszaru zmienności parametrów s, r do trójkąta ABC (rys.I.1) nie jest słuszne. Nie mogą bowiem istnieć krystality typu sfałdowanych łańcuchów o dowolnie małej odległości koniec-koniec. Punkty z pewnego otoczenia odcinka AC nie odpowiadają fizycznym stanom układu. Konsekwencją tego faktu jest niewłaściwe wyznaczenie przez *Wu* początkowej temperatury krystalizacji sieci w stanie izotropowym. Temperaturę tę wyznaczono z warunku by minimum energii swobodnej znajdowało się w punkcie charakteryzującym całkowicie amorficzne łańcuchy (s=0). Autor skorzystał przy tym z wzorów określających położenie minimum wewnątrz trójkąta ABC. Zgodnie z przytoczonym powyżej rozumowaniem do punktu s=r=0 nie można zbliżyć się poprzez punkty z wnętrza trójkąta ABC. Jedyna droga prowadzi wzdłuż odcinka AB tj. poprzez stany odpowiadające krystalitom o całkowicie wyprostowanych łańcuchach. Początkowa temperatura krystalizacji musi więc pokrywać się z temperaturą wyznaczoną przez *Flory'ego*. Dla niezdeformowanych sieci jest ona niewłaściwie określona.

Jedną z pierwszych teorii krystalizacji sieci polimerowych biorącą pod uwagę możliwość powstawania krystalitów o sfałdowanych łańcuchach była teoria *Krigbauma, Roe i Smitha* [10]. Podobnie jak w omówionych już pracach, autorzy zaczynają swoje rozważania od obliczenia zmiany energii swobodnej w procesie częściowej krystalizacji. Zmianę tę dzielą na dwa składniki. Pierwszy z nich związa-

http://rcin.org.pl

ny jest z przejściem zadanej ilości segmentów statystycznych z fazy amorficznej do krystalicznej. Drugi składnik odpowiada energii swobodnej deformacji amorficznej części łańcucha w trakcie krystalizacji przy ustalonych położeniach węzłów sieci. W teorii *Flory'ego* rozbicie procesu krystalizacji na dwa etapy wynika z wprowadzenia dobrze określonego stanu pośredniego. *Krigbaum, Roe i Smith* nie wypowiedzieli się czym powinien się charakteryzować stan pośredni w ich teorii. Ze stosowanej postaci zmiany energii swobodnej wnioskować można, że pierwszy etap procesu odpowiada krystalizacji swobodnych łańcuchów. Z drugiej strony wykorzystanie założenia stałości odległości koniec-koniec łańcuchów nie pozwala na traktowanie krystalizującej części łańcuchów jako łańcuchów swobodnych. Z tej przyczny obliczenie zmiany energii swobodnej wydaje się błędne.

Teoria *Krigbauma, Roe i Smitha* opiera się również na innych upraszczających założeniach. Pierwsze z nich dotyczy morfologii krystalitów o sfałdowanych łańcuchach. Autorzy przyjęli, że dla tego typu krystalitów odległość koniec-koniec równa jest zeru. Pewnym postępem w stosunku do wcześniejszych teorii było uwzględnienie różnych orientacji krystalitów. Rozważono dwa przypadki, w których orientacja ta jest izotropowa lub określona z pomocą orientacji pojedynczego segmentu statystycznego łańcucha. Do obliczeń stosowano dwa rozkłady statystyczne wektorów koniec-koniec łańcuchów: rozkład gaussowski oraz rozkład *Kuhna-Grüna* [11]. Jak można było przypuszczać dla dużych stopni krystaliczności, odpowiadających silnej deformacji amorficznych części łańcuchów, powstają duże różnice wyników w zależności od stosowanego rozkładu.

Podstawowym celem autorów było określenie zachowania się równowagowego stopnia krystaliczności sieci dla dwóch typów morfologii

http://rcin.org.pl

krystalitów (o sfałdowanych i w pełni wyprostowanych łańcuchach) w funkcji temperatury oraz długości łańcuchów. Wyciągnięte wnioski dają się następująco streścić:

- krystalizacja typu sfałdowanych łańcuchów prowadzi do wyższych równowagowych stopni krystaliczności niż w przypadku łańcuchów wyprostowanych,
- wzrost długości konturowych łańcuchów powoduje wzrost równowagowego stopnia krystaliczności.

Poprzez odpowiedni dobór długości konturowych łańcuchów *Krigbaum, Roe i Smith* otrzymali zgodność z wynikami doświadczalnymi [12-13] przewidywanej zależności równowagowego stopnia krystaliczności od temperatury krystalizacji dla modelu sfałdowanych krystalitów.

Pewne podobieństwa do teorii *Krigbauma, Roe i Smitha* wykazuje teoria zaproponowana przez *Gaylorda* [14]. Posłużył się on identycznym schematem obliczania zmian energii swobodnej, powielając błąd swych poprzedników. Teoria ta zawiera jednak bardziej realistyczne założenia, a przede wszystkiem wprowadza zależność procesu krystalizacji od deformacji sieci. Morfologię krystalitów autor scharakteryzował przez podanie ilości sfałdowań łańcucha wewnątrz krystalitu. Uwzględnione zostały efekty energetyczne związane z fałdowaniem. Orientację krystalitów przyjęto, podobnie jak uczynił to *Flory*, za zgodną z osią deformacji (jednoosiowego rozciągania).

Dyskutowanymi w omawianej pracy wielkościami są: energia swobodna sieci, jej naprężenie, dwójłomność optyczna, początkowa temperatura krystalizacji oraz początkowa szybkość krystalizacji. Obliczenia numeryczne przeprowadzone dla polietylenu doprowadziły autora do następujących wniosków:

- dla małych stopni krystaliczności najbardziej prawdopodobna

http://rcin.org.pl

jest struktura krystalitów o w pełni wyprostowanych łańcuchach,

- w miarę wzrostu stopnia krystaliczności, dla małych deformacji, termodynamicznie stabilne stają się krystality z jedną fałdą; w dalszej fazie procesu z dwiema fałdami,
- przewidywane naprężenie w miarę wzrostu stopnia krystaliczności początkowo maleje, po czym może wzrastać,
- dla gęstych sieci zmiana morfologii krystalitów następuje przy wyższych stopniach krystaliczności niż dla układów o małej gęstości usieciowania,
- obliczona dwójłomność optyczna dla małych deformacji jest ujemna; dla dużych dodatnia,
- początkowa temperatura krystalizacji zachowuje się zgodnie z przewidywaniami *Flory'ego*.

Wszystkie te wnioski są jakościowo zgodne z danymi doświadczalnymi. Chociaż wyniki otrzymane z pomocą teorii *Gaylorda* wydają się poprawne należy pamiętać, że oparte są na kilku nieuzasadnionych założeniach. Pierwszym z nich jest omówione rozbicie zmiany energii swobodnej na dwa składniki. Kolejne założenia, powtarzające się również w innych pracach, dotyczą idealnej orientacji wektorów koniec-koniec krystalitów, nieruchomości węzłów sieci oraz niezależności stopni krystaliczności łańcuchów od ich orientacji (wszystkie łańcuchy krystalizują jednakowo). Praca *Gaylorda* zawiera także pewne milczące założenia. Po pierwsze obliczona średnia kwadratowa odległość między końcami krystalizującej części łańcucha jest odległością średnią nie dla pojedyńczego łańcucha, ale jest średnią w zbiorze łańcuchów o gaussowskim rozkładzie prawdopodobieństwa. Po drugie obliczanie średniej kwadratowej odległości między końcami amorficznej części łańcucha jako

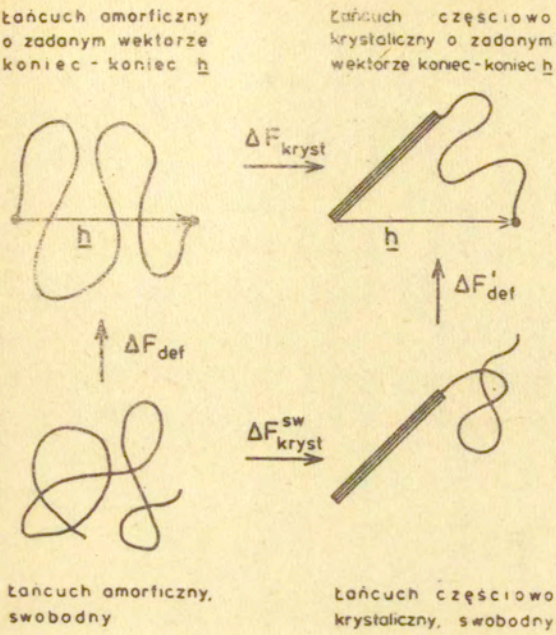
http://rcin.org.pl

średniej typu $\int \underline{h} W(\underline{h}) d\underline{h}$, gdzie $W(\underline{h})$ jest gaussowskim rozkładem prawdopodobieństwa wektora koniec-koniec $\underline{h}$, daje w wyniku zero. Autor niekonsekwentnie zastępuje tę średnią przez $\int |\underline{h}| W(\underline{h}) d\underline{h}$. Warte podkreślenia wydają się też konsekwencje założenia dotyczącego niezależności procesu krystalizacji pojedyńczych łańcuchów sieci od ich orientacji. Wszystkie łańcuchy sieci krystalizują jednakowo. Zmiana morfologii krystalitów następuje równocześnie w całej sieci. Prowadzi to do nieciągłości pochodnych rozważanych wielkości względem stopnia krystaliczności, co nie ma fizycznego sensu.

Kolejną wartą uwagii teorią krystalizacji polimerów jest teoria, której podstawy przedstawili *Baranow i Eliaszewicz* [15]. Celem ich pracy było znalezienie zmiany energii swobodnej w trakcie częściowej krystalizacji, a stąd dalej obliczenie równowagowego stopnia krystaliczności. Całkowitą zmianę energii swobodnej rozdzielono na dwa składniki: zmianę energii swobodnych amorficznych części łańcucha oraz zmianę wywołaną przez przejście zadanej ilości segmentów statystycznych z fazy amorficznej do krystalicznej. Nie został przy tym popełniony błąd występujący w omówionych poprzednio teoriach. Użyty przez autorów sposób obliczania zmiany energii swobodnej schematycznie zilustrować można z pomocą wprowadzenia czterech stanów układu. Pierwszy z nich odpowiada łańcuchowi o zadanym wektorze koniec-koniec; drugi łańcuchowi swobodnemu; trzeci - częściowo krystalicznemu łańcuchowi swobodnemu; ostatni - częściowo krystalicznemu łańcuchowi o wektorze koniec-koniec identycznym jak w stanie początkowym. Zgodnie z diagramem przedstawionym na rysunku I.2 zmianę energii swobodnej w trakcie krystalizacji łańcucha o ustalonych końcach zapisać możemy w postaci:

$$\Delta F_{kryst} = \Delta F^{sw}_{kryst} + \Delta F'_{def} - \Delta F_{def}$$

http://rcin.org.pl



Rys. I.2 Diagram przejść pomiędzy różnymi stanami łańcucha z zaznaczonymi zmianami energii swobodnej.

Przyjmując, że energia swobodna amorficznego łańcucha swobodnego wynosi zero otrzymujemy rezultat Baranowa i Eliaszewicz, w którym zmiana energii swobodnej jest sumą zmiany energii przy krystalizacji łańcucha swobodnego oraz różnicy energii swobodnych amorficznej części łańcucha w stanie końcowym oraz energii swobodnej całkowicie amorficznego łańcucha wyjściowego tj. :

$$\Delta F_{kryst} = \Delta F^{sw}_{kryst} + \Delta F'_{def} - \Delta F_{def} = \Delta F^{sw}_{kryst} + F_{4,am} - F_1 \quad ,$$

gdzie F_1 jest energią swobodną amorficznego łańcucha o ustalonych końcach a $F_{4,am}$ jest energią swobodną amorficznej części łańcucha

http://rcin.org.pl

w stanie końcowym.

Teoria *Baranowa i Eliaszewicz* ogranicza się do rozważań własności pojedyńczego łańcucha o ustalonych końcach, co jedynie w grubym przybliżeniu opisywać może zachowanie się sieci. Konieczne staje się przy tym określenie odległości koniec-koniec łańcucha; nie wystarcza zadanie makroskopowej deformacji sieci. Posłużono się w tym celu parametrem β zdefiniowanym jako stosunek odległości koniec-koniec do całkowitej długości konturowej łańcucha. Parametr β jest miarą molekularnej deformacji. W omawianej pracy przyjęto pewne dalsze upraszczające założenia. Rozważono jedynie przypadek powstawania krystalitów o sfałdowanych łańcuchach, których długość pojedyńczej fałdy odpowiada przewidywaniom kinetycznej teorii krystalizacji [4], orientacja zaś zgodna jest z orientacją łańcucha.

Podstawowym rezultatem teorii było uzyskanie zależności równowagowego stopnia krystaliczności (odpowiadającego minimum energii swobodnej) od temperatury i stopnia molekularnej deformacji. Autorzy porównując otrzymane wyniki z danymi doświadczalnymi [16] doszli do wniosku, że przez dobór parametru β można zapewnić zgodność przewidywań teoretycznych z eksperymentem. Wydaje się jednak, że zgodność ta ma wyłącznie jakościowy charakter. Analiza rezultatów teoretycznych pozwala stwierdzić słabą zależność równowagowego stopnia krystaliczności od długości łańcuchów oraz jego zmniejszanie się ze wzrostem deformacji.

Podstawowa wersja teorii *Baranowa i Eliaszewicz* doczekała się rozwinięcia [17]. Uwzględniona została możliwość powstawania krystalitów o w pełni wyprostowanych łańcuchach. Okazało się, że dla małych deformacji termodynamicznie stabilne są krystality o sfałdowanych łańcuchach. Powyżej pewnej krytycznej wartości parametru

http://rcin.org.pl

deformacji β przewidywana jest zmiana morfologii na korzyść krystalitów o w pełni wyprostowanych łańcuchach. Przedyskutowano zależność temperatury "topnienia" od parametru β . Temperatura "topnienia" została określona w myśl jej podstawowej definicji termodynamicznej jako temperatura, w której zmiana energii swobodnej w trakcie krystalizacji równa jest zeru. Obliczono ją dla stopnia krystaliczności dążącego do zera. Przy takim dodatkowym warunku równa jest ona wprowadzonej przez Flory'ego początkowej temperaturze krystalizacji. Wydaje się stąd niecelowe używanie nowej i nie bardzo precyzyjnej definicji dobrze znanej wielkości.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że w cytowanej pracy Błaszewicz, Baranowa i Frenkla występuje łatwy do znalezienia błąd w równaniu określającym równowagowy stopień krystaliczności (równanie 12). Niestety postać dalej stosowanych wzorów nie pozwala stwierdzić czy jest to tylko błąd drukarski, czy rachunkowy.

Drukarskim błędem jest zmiana znaku występująca w podstawowym równaniu (równanie 3) pracy [18] będącej próbą porównania doświadczalnie otrzymanej zależności temperatury topnienia od deformacji, z zależnością przewidywaną przez teorię Baranowa i Błaszewicz. W myśl tej teorii temperatura topnienia powinna skokowo zmieniać się przy krytycznej deformacji. Przytoczone wyniki pomiarów nie potwierdzają tych przewidywań.

Podsumowując powyższy przegląd podkreślić trzeba wspólną cechę wszystkich omówionych dotąd teorii. Jest nią wykorzystanie trzech podstawowych założeń :

- jednołańcuchowego charakteru krystalizacji,
- niezmienności położeń węzłów sieci w trakcie krystalizacji,
- niezależności morfologii i wymiarów krystalitów od molekularnej deformacji łańcuchów, z których powstały.

http://rcin.org.pl

Pierwsze z założeń sprowadza się do przyjęcia, że proces krystalizacji dowolnego łańcucha jest niezależny od stanu pozostałych łańcuchów sieci. Zaniedbuje się w ten sposób między innymi korelacje między krystalizującymi łańcuchami wynikające z ich oddziaływań, w tym korelacje powstające wskutek ich łączenia się w trakcie formowania krystalitów. Ostatnio opublikowane prace (m.in. [43]) sugerują, że na morfologię krystalitów wpływ mogą mieć również oddziaływania w amorficznej części układu (zapewniające jej właściwą gęstość). Wymienione efekty nie były uwzględnione w żadnym z postulowanych modeli krystalizacji polimerów usieciowanych.

Drugie i trzecie z przytoczonych założeń są wyraźnie sprzeczne z intuicyjnymi oczekiwaniami. Szeroko uznana teoria sprężystości kauczuku, której jedną z wersji przedstawili *James i Guth* [19] podkreśla znaczenie ruchomości węzłów sieci. Nie ma też powodów by pozostawały one nieruchome w procesie krystalizacji. Z drugiej strony analiza zachowania się pojedyńczego łańcucha [15] wskazuje na silną zależność jego własności w trakcie krystalizacji od molekularnej deformacji. Tak na przykład przy jednoosiowym izochorycznym rozciąganiu łańcuchy zorientowane zgodnie z osią deformacji są silnie rozciągane; łańcuchy zorientowane prostopadle są zaś ściskane. Trudno oczekiwać by obie klasy łańcuchów krystalizowały w identyczny sposób. Przyjęte w cytowanych pracach założenia prowadzą więc do sprzeczności z podstawowymi własnościami sieci.

Jedną z pierwszych prób uwzględnienia efektu przesuwania się węzłów sieci w trakcie krystalizacji przedstawili *Jarecki i Ziabicki* [20]. Autorzy w swojej pracy rozważyli najprostszą z możliwych sieci czterofunkcyjnych - sieć złożoną z czterech łańcuchów o jednym ruchomym węźle (tetraedr *Flory-Rehnera* [21]).Już w tym

http://rcin.org.pl

przykładzie okazało się, że ruchomy węzeł zmienia swoje średnie położenie w trakcie krystalizacji wpływając przez to na wielkość zmiany energii swobodnej.

Podstawowym celem pracy *Jaroeckiego i Ziabickiego* było określenie równowagowego rozkładu orientacji krystalitów o zadanej wielkości, w zależności od makroskopowej deformacji. Stąd też nie uwzględniono zmian wielkości krystalitów dla różnych molekularnych deformacji (orientacji) łańcuchów. Odpowiada to sytuacji, w której krystalizacja sieci poprzedza jej deformację a deformacja jest na tyle szybka, że nie następuje w jej trakcie dalsza krystalizacja, bądź topnienie krystalitów.

W sensie głównej idei przedstawiana praca jest uogólnieniem i rozszerzeniem teorii "ruchomych węzłów" (*Jarecki, Ziabicki*) uwzględniającej zależność krystalizacji od molekularnej deformacji łańcuchów (*Baranow, Eliaszewicz*). Szersze omówienie koncepcji pracy znajduje się w kolejnym paragrafie.

I.3 Koncepcja pracy

W przeglądzie literatury podkreślono fakt, że zdecydowana większość opublikowanych do tej pory teorii krystalizacji sieci polimerowych oparta jest na dwóch nie w pełni uzasadnionych założeniach: niezmienności położeń węzłów sieci w trakcie krystalizacji oraz niezależności morfologii krystalitów i stopni krystaliczności łańcuchów sieci od ich molekularnej deformacji. Jednym z celów przedstawianej pracy jest stworzenie teorii nie wymagającej wprowadzania powyższych uproszczeń. Jej podstawowe założenia

http://rcin.org.pl

związane są z wyborem odpowiedniego modelu sieci oraz procesu krystalizacji.

Ruchomość węzłów sieci odgrywa istotną rolę w zjawisku sprężystości kauczuku. *James i Guth* zaproponowali w swojej teorii [19] model sieci uwzględniający efekty związane z ruchomością węzłów sieci. Stosowany przez nich formalizm opisu sieci z pomocą macierzy połączeń pozwala na rozważanie sieci idealnej o zadanej strukturze, biorąc pod uwagę występujące między łańcuchami sprzężenia mechaniczne. Rezultaty otrzymane przez wymienionych autorów są uważane za poprawne. Ich zgodność z danymi doświadczalnymi jest porównywalna do zgodności uzyskiwanych w innych teoriach. Przyjęcie w przedstawionej pracy modelu idealnej sieci ("ideal, phantom network") postulowanego przez *Jamesa i Guth'a* do opisu amorficznej części układu częściowo krystalicznego umożliwia dyskusję efektów powstających wskutek przesuwania się węzłów w trakcie krystalizacji oraz wzajemnych powiązań łańcuchów. Szczegółowe omówienie założonego modelu sieci znajduje się w dalszej części pracy.

Rozwinięcie proponowanej dalej teorii krystalizacji polimerów usieciowanych wymaga kolejnych założeń dotyczących procesu krystalizacji. Podobnie jak czyniono to we wszystkich omawianych teoriach przyjmiemy, że krystalizacja ma naturę jednołańcuchową W ten sposób zaniedbane zostaną wszelkie możliwe efekty korelacji między krystalitami powstającymi z różnych łańcuchów. Dotyczy to zmian energii swobodnej wynikających z bezpośrednich oddziaływań między krystalitami oraz zaburzeń powstających w strukturze połączeń sieci wskutek łączenia się wewnątrz-molekularnych krystalitów w większe układy. Dzięki wymienionym uproszczeniom stan krystaliczności sieci opisać można podając parametry związane z posz-

http://rcin.org.pl

czególnymi krystalizującymi łańcuchami; lokalne stopnie krystaliczności oraz wymiary indywidualnych krystalitów.

Pierwszym problemem jaki należy rozwiązać opierając się na przyjętych założeniach modelowych jest obliczenie energii swobodnej sieci częściowo krystalicznej w dowolnie zadanym stanie krystaliczności. W obliczeniach tych należy uwzględnić fakt, że dowolnemu stanowi makroskopowemu sieci odpowiada nieskończenie wiele stanów mikroskopowych różniących się lokalizacją ruchomych węzłów sieci. Wydaje się oczywiste, że obliczenia energii swobodnej częściowo krystalicznej sieci przeprowadzić można wykorzystując wyniki otrzymane dla sieci amorficznej. Występuje w nich ten sam główny problem - uwzględnienie efektów związanych z ruchomością węzłów. Obliczenie energii swobodnej częściowo krystalicznej sieci w dowolnie zadanym stanie krystaliczności będzie pierwszym po dokonaniu założeń modelowych etapem przedstawianej pracy.

Do nadania fizycznej interpretacji wynikom otrzymanym dla sieci częściowo krystalicznej konieczne jest sprecyzowanie stanu jej krystaliczności tj. podanie stopni krystaliczności łańcuchów oraz wymiarów i orientacji powstałych z nich krystalitów. Rozwiązanie tego problemu możliwe jest w dwóch przypadkach o ważnym fizycznym sensie :

1. Z uwagi na symetrię, w nieskończonej, idealnej sieci o równych łańcuchach krystalizującej w stanie izotropowym założyć można, że wszystkie krystality mają jednakowe wymiary, a ich rozkład orientacji jest izotropowy. Jeśli przyjmiemy dalej, że deformacja sieci przeprowadzana jest w warunkach, w których nie następuje zaburzenie stanu krystaliczności, w oparciu o uzyskane wyniki określić będzie można reakcję sieci na deformację tj. powstającą zmianę energii swobodnej oraz zmianę naprężeń sieci zależne od pa-

http://rcin.org.pl

rametrów opisujących wielkość pojedyńczego krystalitu. Rezultaty te mogą być wykorzystane w przypadku, gdy deformacja oraz obserwacja reakcji sieci zachodzą w czasie krótszym od czasu potrzebnego do zmiany struktury krystalicznej sieci.

2. Z drugą wyróżnioną fizycznie sytuacją mamy do czynienia, gdy częściowo krystaliczna sieć zdeformowana znajduje się w stanie równowagii termodynamicznej. Do znalezienia tego stanu konieczne jest znalezienie minimum energii swobodnej względem zmiennych opisujących pojedyńcze krystality. Oczywiście w stanie równowagii każdy z łańcuchów krystalizować może w innym stopniu i z inną morfologią (w postaci w pełni wyprostowanej lub w rozmaity sposób sfałdowanej) w zależności od jego molekularnej deformacji oraz reakcji pozostałych łańcuchów sieci. Niepotrzebne jest stąd przyjmowanie szeroko rozpowszechnionych w pracach teoretycznych założeń, na mocy których każdemu krystalitowi przypisuje się identyczne wymiary oraz orientację zgodną z osią deformacji lub narzuconą w inny sposób.

Znajomość energii swobodnej częściowo krystalicznej, zdeformowanej sieci w stanie równowagii umożliwia obliczenie naprężeń w niej powstających. Procedura minimalizacyjna daje również informację o równowagowych stopniach krystaliczności łańcuchów sieci. Staje się przez to możliwe dyskutowanie mierzalnych doświadczalnie wielkości fizycznych (naprężenia, stopnia krystaliczności) w zależności od warunków zewnętrznych jakie określone są przez temperaturę krystalizacji oraz deformację sieci.

Po dokonaniu obliczeń analitycznych kolejnym etapem przedstawianej pracy będzie zilustrowanie ich wynikami numerycznymi otrzymanymi dla omówionych powyżej dwóch sytuacji fizycznych dla sieci o wybranych parametrach. Na podstawie otrzymanych rezultatów pod-

http://rcin.org.pl

jęta zostanie próba określenia efektów wywoływanych przez zmiany morfologii krystalitów następujące przy zmianie warunków zewnętrznych. Wyciągnięte wnioski będą porównane z faktami doświadczalnymi oraz przewidywaniami innych teorii.

http://rcin.org.pl

Rozdział II

Teoria deformacji sieci amorficznej

II.1 Pojęcia podstawowe

W rozdziale II omówione zostaną podstawowe własności termodynamiczne i mechaniczne amorficznej sieci polimerowej w stanie zdeformowanym. Otrzymane wyniki będą w istotny sposób wykorzystane w następnych rozdziałach do opisu zachowania się układu częściowo krystalicznego. Przedstawiony dalej w tym rozdziale schemat rozumowania odpowiada schematowi jakim posłużyli się w swej teorii *James i Guth* [19]. Istotne różnice wystąpią w samym sposobie obliczania podstawowych wielkości.

Zacznijmy od wprowadzenia definicji używanych pojęć.

Przez *sieć polimerową* rozumieć będziemy zbiór łańcuchów, których końce połączone są między sobą lub znajdują się w pewnych ustalonych punktach (brzegu sieci). Punkty, w których znajdują się końce łańcuchów nazywać będziemy *węzłami* - ustalonymi, gdy znajdują się na brzegu sieci; ruchomymi w pozostałych przypadkach. Dodatkowo żądać będziemy by w każdym ruchomym węźle łączyły się cztery różne łańcuchy oraz by każde dwa ruchome węzły były połączone bezpośrednio conajwyżej jednym łańcuchem zaś pośrednio co-

http://rcin.org.pl

najmniej jedną sekwencją łańcuchów. Tak zdefiniowana sieć jest spójną siecią czterofunkcyjną bez defektów - pętli, wolnych końców, wielokrotnych połączeń.

Zakładać będziemy, że łańcuchy tworzące sieć są łańcuchami o swobodnie połączonych segmentach. Funkcję rozkładu przybliżać będziemy przez rozkład gaussowski [22]. Gęstość prawdopodobieństwa przyjęcia przez łańcuch swobodny konformacji, w której wektor koniec-koniec wynosi $\underline{h}$ wyraża się wówczas wzorem :

$$W_1(\underline{h}) = \left(\frac{3}{2\pi l a_s}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3\,\underline{h}^2}{2\,l a_s}\right), \qquad \text{(II.1)}$$

gdzie a_s jest długością segmentu statystycznego.

Prawdopodobieństwo znalezienia łańcucha w stanie scharakteryzowanym przez wektor $\underline{h}$ należący do dowolnego podzbioru $\Omega \in R^3$ z definicji równe jest :

$$P(\Omega) = \int_{\Omega} W(\underline{h})\, d\underline{h} \qquad \text{(II.2)}$$

Stosując postulat Boltzmanna [23] stanowi takiemu możemy przyporządkować entropię :

$$S(\Omega) = k \ln P(\Omega) \qquad \text{(II.3)}$$

oraz energię swobodną

$$F(\Omega) = -kT \ln P(\Omega) + \text{const} \ , \qquad \text{(II.4)}$$

gdzie k, T są oznaczeniami stałej Boltzmanna oraz temperatury. W rozważanym przypadku pominięto oddziaływania między segmentami łańcucha przyrównując energię wewnętrzną do stałej. W dalszym ciągu przyjmować będziemy, że energia swobodna łańcucha nie podlegającego żadnym więzom wynosi zero. Odpowiada to pominięciu

http://rcin.org.pl

stałej dowolnej we wzorze (II.4). Zdefiniowane w powyższy sposób podstawowe pojęcia termodynamiczne dla pojedyńczego łańcucha uogólnione zostaną na przypadek sieci polimerowej.

Określmy teraz parametry opisujące sieć i jej dowolny stan. Pierwszym z nich jest ilość wszystkich węzłów N_t. Załóżmy, że wśród nich jest N węzłów ruchomych. Węzły można w dowolny sposób uporządkować. Ponumerujmy je tak by węzłom ruchomym odpowiadały liczby 1...N. Aby zdefiniować strukturę sieci wystarczy podać długości konturowe łańcuchów $\{l_{ij}\}$ łączących odpowiednio węzły i,j = 1...N , i≠j. Dla określenia stanu sieci trzeba dodać do tych parametrów wektory koniec-koniec $\{\underline{h}_{ij}\}$ odpowiednich łańcuchów. Wybierzmy jeden stan sieci i nazwijmy go stanem odniesienia. Dowolna konfiguracja różni się od wybranej conajwyżej położeniami ruchomych węzłów. Przesunięcie i-tego węzła określić można z pomocą wektora $\underline{u}_i$. Zbiór wektorów $\{\underline{u}_i\}$, i=1...N wystarcza do opisu sieci w dowolnej konfiguracji o ile zdefiniowany jest stan odniesienia. Wektorów $\underline{u}_i$ jest N, to jest mniej niż wektorów $\underline{h}_{ij}$, których jest conajmniej 2N. Ten sposób określenia stanu sieci pozwala ograniczyć się do rozważania jedynie rzeczywistych stopni swobody układu, niezwiązanych żadnymi dodatkowymi więzami. Szczególnie prosty jest związek między wektorami $\underline{h}_{ij}$ w dowolnym stanie oraz w stanie odniesienia. Z definicji mamy bowiem :

$$\underline{h}_{ij} = \underline{h}^{\circ}_{ij} + \underline{u}_j - \underline{u}_i \quad , \tag{II.5}$$

gdzie indeks zero odnosi się do wybranej konfiguracji początkowej.

Przez *deformację* sieci rozumieć będziemy zmianę położeń ustalonych węzłów na brzegu sieci. W większości eksperymentów doko-

http://rcin.org.pl

konuje się bowiem przez odkształcenie jej brzegu. We wprowadzonym sposobie opisu sieci deformacja wiąże się ze zmianą konfiguracji odniesienia, poprzez którą zadawane są warunki brzegowe (położenia ustalonych węzłów).

Posługując się przedstawionym formalizmem opisu przystąpić można do obliczenia energii swobodnej i naprężeń amorficznej sieci zdeformowanej.

II.2 Energia swobodna i naprężenia

Rozważmy sieć, w której wszystkie węzły są ruchome (również te na brzegu). Ponumerujmy łańcuchy sieci kolejnymi liczbami 1,2...M . Gęstość prawdopodobieństwa znalezienia sieci w stanie określonym przez zadane wektory koniec-koniec łańcuchów, $\underline{h}_m$, m=1,2...M, jest iloczynem odpowiednich gęstości prawdopodobieństwa dla pojedyńczych łańcuchów tj. :

$$W(\underline{h}_1,\ldots\underline{h}_M)=\prod_m^M W_m(\underline{h}_m) \quad . \qquad (II.6)$$

Fakt ten wynika z niezależności zmiennych $\underline{h}_m$, m=1,2...M. W dalszym ciągu interesować nas będą stany o pewnych zadanych dodatkowo więzach, a mianowicie te stany sieci, w których ustalone są położenia węzłów na brzegu sieci. Jak łatwo się przekonać prawdopodobieństwo wystąpienia takiego stanu równe jest zero. Jeśli jednak uwzględnimy małe fluktuacje węzłów brzegowych prawdopodobieństwo takich stanów będzie różne od zera. Można im wówczas przypisać skończoną entropię (energię swobodną) według omówionej już dla pojedyńczego łańcucha procedury. W entropii tej wy-

http://rcin.org.pl

różnić można dwa składniki. Pierwszy z nich proporcjonalny jest do logarytmu całki gęstości prawdopodobieństwa po wszystkich stopniach swobody. Drugi składnik jest zależny wyłącznie od wielkości fluktuacji położeń brzegowych węzłów. Założymy dalej, że wielkość tych fluktuacji jest stała. Dzięki temu w dalszych rozważaniach pominąć możemy drugi składnik entropii jako niezależny od stanu układu.

Na mocy przedstawionych powyżej argumentów obliczenie entropii sieci sprowadza się do wykonania całkowania gęstości prawdopodobieństwa (II.6) przy zadanych więzach. Naturalne jest przejście do opisu sieci z pomocą wektorów przesunięć ruchomych węzłów, bo odpowiadają one niezależnym stopniom swobody. Z uwagii na postać (II.5) zależności wektorów $\underline{h}_{ij}$, i,j=1,2...,N od $\underline{u}_k$, k=1,..N jakobian transformacji związanej z zamianą zmiennych jest wielkością stałą. Pomijamy jej wpływ na entropię tak jak w przypadku innych stałych. Wykorzystanie postaci (II.1) rozkładów W_m prowadzi do wyrażenia entropii sieci wzorem :

$$S = k\ln\left[\int\cdots\int \prod_{(i,k)} \frac{\exp\left[-\frac{3(\underline{h}^0_{ik}+\underline{u}_k-\underline{u}_i)^2}{2\, l_{ik} a_s}\right]}{(l_{ik}a_s)^{\frac{3}{2}}}\, d\underline{u}_1 d\underline{u}_2 \ldots d\underline{u}_N\right] + \text{const.} \qquad (II.7)$$

Wprowadźmy następujące oznaczenie :

$$\frac{H(\underline{u})}{kT} = \frac{H(\underline{u}_1,\ldots,\underline{u}_N)}{kT} = \frac{3}{2}\sum_{(i,k)}\left[\frac{(\underline{h}^0_{ik}+\underline{u}_k-\underline{u}_i)^2}{l_{ik}a_s} + \ln\frac{l_{ik}}{a_s}\right], \qquad (II.8)$$

http://rcin.org.pl

w którym sumowanie tak jak w (II.7) przebiega przez wszystkie pary węzłów będących końcami łańcuchów sieci. Pozwala to zapisać energię swobodną (F= -TS , gdy pomijamy oddziaływania) w postaci :

$$F = -kT \ln \int \exp\left[-\frac{H(\underline{u})}{kT} \right] \frac{d\underline{u}}{a_s^{3N}} + \text{const} , \qquad \text{(II.9)}$$

gdzie $\underline{u}=(\underline{u}_1,\underline{u}_2,\ldots\underline{u}_N)$.

Wyrażenie (II.9) odpowiada klasycznej definicji energii swobodnej używanej w mechanice statystycznej. W wykładniku funkcji podcałkowej mamy jednak zamiast energii wewnętrznej wielkość H, która jest w pewnym sensie miarą energii swobodnej związanej z entropią wewnętrzną łańcuchów w danej konfiguracji sieci.

Zajmiemy się teraz obliczeniem całki występującej we wzorze (II.9). W tym celu dokonamy pewnych elementarnych przekształceń $H(\underline{u})$. Zauważmy, że :

$$\frac{H(\underline{u})}{kT} = \sum_{(ik)} \left[\frac{(\underline{h}^0_{ik})^2}{l_{ik} a_s} + \ln \frac{l_{ik}}{a_s} \right] + \sum\sum_{ik} \frac{\underline{h}^0_{ik}(\underline{u}_k - \underline{u}_i)}{l_{ik} a_s} + \frac{1}{2} \sum\sum_{ik} \frac{(\underline{u}_k - \underline{u}_i)^2}{l_{ik}^3 a_s} =$$

$$= \sum_{(ik)} \left[\frac{(\underline{h}^0_{ik})^2}{l_{ik} a_s} + \ln \frac{l_{ik}}{a_s} \right] - \sum\sum_{ik} \frac{\underline{h}^0_{ik} \underline{u}_i}{l_{ik} a_s} + \sum_k \frac{\underline{u}_k^2}{l_{ik} a_s} - \sum\sum_{ik} \frac{\underline{u}_k \underline{u}_i}{l_{ik} a_s} . \qquad \text{(II.10)}$$

W tożsamości (II.10) wykorzystano własności antysymetrii wektorów $\underline{h}^0_{ik}$ względem przestawień ich wskaźników ($\underline{h}^0_{ik} = -\underline{h}^0_{ki}$). Nasuwa się wprowadzenie nowych parametrów opisu. Zdefiniujemy macierz ε^0 o wymiarach N×N oraz zbiór wektorów $\underline{b}_i$, i=1,2...N

http://rcin.org.pl

w następujący sposób :

$$\varepsilon^{0}_{ik} = \begin{cases} \sum_{j} \frac{a_s}{l_{jk}} & \text{dla } i=k \\ -\frac{a_s}{l_{ik}} & \text{dla } i\neq k \end{cases} \quad , \qquad \underline{b}_i = \sum_{j} \frac{\underline{h}^{0}_{ij}}{l_{ij}} \quad ,$$

$$i,k=1,2\ldots N \quad , \quad j=1,2\ldots N_t \quad . \tag{II.11}$$

W obu przypadkach sumowanie przebiega po węzłach bezpośrednio połączonych z węzłem określonym przez drugi wskaźnik wielkości sumowanej. Aby uniknąć tej niedogodności przyjmiemy dalej, że w sumowaniu po parach węzłów, nie łączącym się ze sobą węzłom odpowiada nieskończenie duża długość konturowa łańcucha zawartego między nimi.

Macierz ε^{0} w pełni charakteryzuje strukturę połączeń. Stąd też nazywać będziemy ją *macierzą połączeń*. Z pomocą wprowadzonych oznaczeń wielkość $H(\underline{u})$ zapisać można w postaci :

$$\frac{H(\underline{u})}{\frac{3kT}{2}} = \sum_{i,k} \varepsilon^{0}_{ik} \frac{\underline{u}_i \underline{u}_k}{a_s^2} - 2\sum_{i} \underline{b}_i \frac{\underline{u}_i}{a_s} + \sum_{(i,k)} \left[\frac{(h^{0}_{ik})^2}{l_{ik} a_s} + \ln \frac{l_{ik}}{a_s} \right] \tag{II.12}$$

lub po prostym przekształceniu :

$$\frac{H(\underline{u})}{\frac{3kT}{2}} = \frac{\varepsilon^{0}_{NN}}{a_s^2} \left[\underline{u}_N + \frac{\sum_{i}^{N-1} \varepsilon^{0}_{iN} \underline{u}_i - \underline{b}_N}{\varepsilon^{0}_{NN}} \right]^2 - \frac{\left[\sum_{i}^{N-1} \varepsilon^{0}_{iN} \underline{u}_i - \underline{b}_N \right]^2}{\varepsilon^{0}_{NN} a_s^2} + \frac{\sum_{i,k}^{N-1} \varepsilon^{0}_{ik} \underline{u}_i \underline{u}_k}{a_s^2} - \frac{2\sum_{i}^{N-1} \underline{b}_i \underline{u}_i}{a_s}$$

$$+ \text{const} . \tag{II.13}$$

http://rcin.org.pl

Funkcja $\exp(-x^2)$ szybko maleje ze wzrostem argumentu x. W całce (II.9) , ograniczony w rzeczywistości przedział zmienności $\underline{u}$, rozszerzyć można do całej przestrzeni. Z postaci (II.13) funkcji $H(\underline{u})$ wynika, że całkowanie po zmiennej $\underline{u}_N$ przeprowadzić można niezwykle prosto. Wystarczy wykorzystać wzór :

$$\int_{R^3} \exp(-a^2\underline{x}^2)\,d\underline{x} = \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{a^3} \qquad \text{(II.14)}$$

Natychmiast otrzymujemy stąd w wyniku :

$$\int_{R^3} \exp\left[-\frac{H(\underline{u})}{kT}\right]\frac{d\underline{u}_N}{a_s^3} = \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{(\frac{1}{2}\epsilon^0_{NN})^{\frac{1}{2}}}\exp\left[-\frac{3}{2}\left[-\frac{(\sum^{N-1}\epsilon^0_{iN}\underline{u}_i - \underline{b}_N)^2}{\epsilon^0_{NN}\,a_s^2} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{\sum^{N-1}\epsilon^0_{ik}\underline{u}_i\underline{u}_k}{a_s^2} - \frac{2\sum^{N-1}\underline{b}_i\underline{u}_i}{a_s} + \sum_{(i,k)}\left[\frac{(\underline{h}^0_{ik})^2}{l_{ik}a_s} + \ln\frac{l_{ik}}{a_s}\right]\right]\right]. \qquad \text{(II.15)}$$

Wyrażenie wewnątrz nawiasu kwadratowego średniego po uporządkowaniu zapisać można w formie :

$$\sum^{N-1}\epsilon^{(N)}_{ik}\frac{\underline{u}_i\underline{u}_k}{a_s^2} - 2\sum^{N-1}\underline{b}^{(N)}_k\frac{\underline{u}_k}{a_s} + \text{const.} = H^{(N)}(\underline{u}_1,\underline{u}_2,\ldots,\underline{u}_{N-1}), \qquad \text{(II.16)}$$

gdzie :

$$\epsilon^{(N)}_{ik} = \epsilon^0_{ik} - \frac{\epsilon^0_{iN}\epsilon^0_{kN}}{\epsilon^0_{NN}}\,, \qquad \underline{b}^{(N)}_k = \underline{b}_k - \frac{\epsilon^0_{iN}}{\epsilon^0_{NN}}\underline{b}_N\,. \qquad \text{(II.17)}$$

http://rcin.org.pl

Postać funkcji $H^{(N)}(\underline{u}_1,\underline{u}_2,\ldots,\underline{u}_{N-1})$ jest analogiczna do postaci $H(\underline{u}_1,\underline{u}_2,\ldots,\underline{u}_N)$. Jak można przekonać się elementarnym rachunkiem zachodzą dodatkowe związki :

$$H^{(N)}(\underline{u}_1,\underline{u}_2,\ldots\underline{u}_{N-1}) = H(\underline{u}_1,\underline{u}_2,\ldots,u_N^*) \quad ,$$

$$\frac{\partial H}{\partial \underline{u}_N}\Big|_{\underline{u}_N=\underline{u}_N^*} = 0 \quad , \qquad \frac{\partial^2 H}{\partial \underline{u}_N^2}\Big|_{\underline{u}_N=\underline{u}_N^*} > 0 \quad . \tag{II.18}$$

$H^{(N)}$ jest więc minimalną wartością H rozpatrywanej jako funkcji zmiennej $\underline{u}_N$.

Całkowanie (II.9) po zmiennych $\underline{u}_1, \underline{u}_2,\ldots, \underline{u}_{N-1}$ przeprowadzić można według tej samej , co dla $\underline{u}_N$ procedury. W wyniku otrzymujemy :

$$\int \exp\left[-\frac{H(\underline{u})}{k\underline{T}}\right] \frac{d\underline{u}}{a_s^{3N}} = \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{3}{2}N} \frac{\exp\left[-\frac{H^*}{k\underline{T}}\right]}{(\varepsilon_{NN}^{\circ}\varepsilon_{N-1,N-1}^{(N)}\cdots\varepsilon_{k-1,k-1}^{(k)}\cdots\varepsilon^{(1)})^{\frac{3}{2}}} \tag{II.19}$$

W powyższym wzorze H* jest minimalną wartością funkcji $H(\underline{u})$, zaś współczynniki $\varepsilon_{k-1,k-1}^{(k)}$ określone są wzorami rekurencyjnymi :

$$\varepsilon_{k-1,k-1}^{(k)} = \varepsilon_{k-1,k-1}^{(k+1)} - \frac{\left[\varepsilon_{k-1,k}^{(k+1)}\right]^2}{\varepsilon_{k,k}^{(k+1)}} \tag{II.20}$$

oraz warunkiem (II.17).

Jak można pokazać (patrz dodatek A) rozwiązanie równania rekurencyjnego (II.20) ma następującą postać :

http://rcin.org.pl

$$\varepsilon^{(k)}_{k-1,k-1} = \frac{\det\varepsilon^0|_{k-1,\ldots,N}}{\det\varepsilon^0|_{k,\ldots,N}} \qquad \text{(II.21)}$$

gdzie $\det\varepsilon^0|_{n,\ldots,N}$ jest wyznacznikiem minora macierzy połączeń ε^0 powstałego przez wykreślenie n-1 pierwszych wierszy i kolumn.

Do obliczenia całki (II.9) wystarczy teraz zauważyć, że :

$$\varepsilon^0_{NN}\varepsilon^{(N)}_{N-1,N-1}\cdots\varepsilon^{(k)}_{k-1,k-1}\cdots\varepsilon^{(1)} = \det\varepsilon^0 \qquad \text{(II.22)}$$

oraz obliczyć minimalną wartość funkcji $H(\underline{u}_1,\underline{u}_2,\ldots,\underline{u}_N)$. Jest to proste zadanie, mamy bowiem :

$$\underset{j=1,\ldots N}{\wedge} \quad \frac{\partial H}{\partial \underline{u}_j} = 2\sum_k \varepsilon^0_{jk}\frac{\underline{u}_k}{a_s} - 2\underline{b}_j = 0$$

$$\Downarrow \qquad \text{(II.23)}$$

$$\frac{\underline{u}^*_k}{a_s} = \sum_i (\varepsilon^{-1})_{ki}\underline{b}_i$$

Podstawiając wartość $\underline{u}^*_i$ $i=1,\ldots,N$ do wyrażenia (II.12) otrzymujemy :

$$\frac{H^*}{\frac{1}{2}kT} = \sum_{(ik)}\left[\frac{(\underline{h}^0_{ik})^2}{l_{ik}a_s} + \ln\frac{l_{ik}}{a_s}\right] - \sum_{i,k}(\varepsilon^{-1})_{ki}\,\underline{b}_i\underline{b}_k \quad . \qquad \text{(II.24)}$$

W powyższym wyniku występuje sumowanie po ruchomych węzłach sieci. Bardziej naturalne jest wprowadzenie sumowania po łańcuchach. W tym celu przypomnijmy, że $\underline{b}_i = \sum_k \underline{h}^0_{ik} / l_{ik}$. Równocześnie mamy do dyspozycji własności symetrii rozważanych wielkości tj. : $\underline{h}^0_{ik} = -\underline{h}^0_{ki}$, $l_{ik} = l_{ki}$. Wykorzystując te fakty otrzymujemy :

http://rcin.org.pl

$$\sum_{i,k} (\tilde{\varepsilon}^{-1})_{ik} \underline{b}_i \underline{b}_k = \sum_{i,l} \sum_{k,m} [(\tilde{\varepsilon}^{-1})_{ik} + (\tilde{\varepsilon}^{-1})_{lm} - (\tilde{\varepsilon}^{-1})_{im} - (\tilde{\varepsilon}^{-1})_{kl}] \frac{\underline{h}^0_{il} \underline{h}^0_{km}}{l_{il} l_{km}}$$

(II.25)

gdzie użyto oznaczenia :

$$(\tilde{\varepsilon}^{-1})_{ik} = \begin{cases} (\varepsilon^{-1})_{ik} & \text{dla } i,k=1,2...N \\ 0 & \text{dla i lub k= } N,...N_t \end{cases} .$$

Energię swobodną amorficznej sieci wyrazić możemy teraz wzorem :

$$\frac{F}{kT} = - \sum_{(i,l)(k,m)} [(\tilde{\varepsilon}^{-1})_{ik} + (\tilde{\varepsilon}^{-1})_{lm} - (\tilde{\varepsilon}^{-1})_{im} - (\tilde{\varepsilon}^{-1})_{kl}] \frac{\underline{h}^0_{il} \underline{h}^0_{km}}{l_{il} l_{km}} +$$

$$+ \ln \det \varepsilon^0 + \sum_{(i,k)} \left[\frac{(\underline{h}^0_{ik})^2}{l_{ik} a_s} + \ln \frac{l_{ik}}{a_s} \right] + \text{const} .$$

(II.26)

Przypomnijmy w tym miejscu, że wektory $\underline{h}^0_{ik}$ (i,k=1,2...N) opisują pewną ustaloną konfigurację odniesienia sieci. Jej wybór jest w zupełności dowolny. Nie musi ona odpowiadać żadnemu z fizycznie uprzywilejowanych stanów. Dokonajmy szczególnego wyboru tej konfiguracji. Niech odpowiada ona stanowi, w którym funkcja $H(\underline{u}_1,...\underline{u}_N)$ przyjmuje swoją minimalną wartość. Wymagamy przez to aby $\underline{u}^*_1 = \underline{u}^*_2 = \underline{u}^*_3 = ... = \underline{u}^*_N = 0$. Jak widać z (II.23) mamy wówczas $\underline{b}_1 = \underline{b}_2 = ... = \underline{b}_N = 0$. Jak widać z definicji wielkości $\underline{b}_i$ (II.11) powyższe równości

http://rcin.org.pl

równoważne są następującemu stwierdzeniu :

$$\bigwedge_{i=1\ldots N} \sum_{j} \frac{\underline{h}^{0}_{ij}}{l_{ij}} = 0 \qquad \text{(II.27)}$$

prowadzi to do uproszczenia wyrażenia energii swobodnej (II.26). Zapisać ją można w formie :

$$\frac{F}{\frac{1}{2}kT} = \sum_{(i,k)} \left[\frac{(\underline{h}^{0}_{ik})^{2}}{l_{ik} a_{s}} + \ln \frac{l_{ik}}{a_{s}} \right] + \ln \det \varepsilon^{0} + \text{const.} \qquad \text{(II.28)}$$

Składnikom wyrażenia (II.28) przypisać można fizyczną interpretację. Pierwszy z nich jest miarą energii swobodnych pojedyńczych łańcuchów w konfiguracji odniesienia. Drugi składnik uwzględnia energię związaną z fluktuacjami węzłów wokół ich najbardziej prawdopodobnych położeń (są one równocześnie średnimi położeniami). Zależny jest on poprzez macierz połączeń od struktury sieci.

Zastanówmy się dalej jak zmienia się energia swobodna sieci w trakcie jej deformacji. Jak wspomniano w pierwszym paragrafie niniejszego rozdziału, deformacja sieci wiąże się ze zmianą jej konfiguracji odniesienia. Rozważmy makroskopową deformację, która w przypadku próbki jednorodnej byłaby deformacją afiniczną o gradiencie $\underset{\sim}{\Lambda}$. Aby nowa konfiguracja odniesienia spełniała warunek brzegowy wystarczy założyć, że opisujące ją wektory $\underline{h}^{*}_{ik}$ są związane z wektorami $\underline{h}^{0}_{ik}$ w następujący sposób :

$$\underline{h}^{*}_{ik} = \underset{\sim}{\Lambda} \underline{h}^{0}_{ik} \quad . \qquad \text{(II.29)}$$

Nowa konfiguracja odniesienia znów odpowiada najbardziej prawdo-

http://rcin.org.pl

podobnemu stanowi - minimum H(u) - spełniony jest bowiem warunek (II.27). Można stąd wyciągnąć wniosek, że gaussowska sieć amorficzna deformuje się afinicznie, bo tak zmieniają się najbardziej prawdopodobne i średnie odległości między węzłami.

W początkowej konfiguracji odniesienia każdy z wektorów $\underline{h}^0_{ik}$ można zapisać w postaci $\underline{h}^0_{ik} = |\underline{h}^0_{ik}|\underline{e}^0_{ik}$, gdzie $\underline{e}^0_{ik}$ jest wersorem w kierunku wektora $\underline{h}^0_{ik}$. W stanie najbardziej prawdopodobnym, niezdeformowanym sieć powinna być izotropowa. Przyjmiemy to jako założenie. Stąd rozkład orientacji wersorów $\underline{e}^0_{ik}$ jest jednostajny. Dodatkowo założymy, że w stanie niezdeformowanym długość wektorów $\underline{h}^0_{ik}$ jest proporcjonalna do średniej kwadratowej odległości między końcami swobodnego łańcucha o długości konturowej l_{ik}. W miejsce stałej proporcjonalności położymy pierwiastek średniego współczynnika kontrakcji łańcuchów sieci. Dla sieci rozważanego typu wynosi on 1/2 [24-25]. Możemy stąd napisać :

$$\underline{h}^0_{ik} = \frac{\sqrt{2}}{2}\sqrt{l_{ik}a_s}\,\underline{e}^0_{ik} \qquad \text{(II.30)}$$

Wektory opisujące konfigurację odniesienia po deformacji wyrazimy analogicznie :

$$\underline{h}^*_{ik} = \frac{\sqrt{2}}{2}\sqrt{l_{ik}a_s}\,\underline{\Lambda}\underline{e}^0_{ik} \qquad \text{(II.31)}$$

Do obliczenia energii swobodnej zdeformowanej sieci amorficznej stosować można wzór (II.28) ponieważ spełniony jest warunek (II.27) . Otrzymujemy stąd :

$$\frac{F_{def}}{\frac{1}{2}kT} = \sum_{(i,k)}\left[\frac{1}{2}\underline{e}^0_{ik}\underline{\Lambda}^T\underline{\Lambda}\underline{e}^0_{ik} + \ln\frac{l_{ik}}{a_s}\right] + \ln\det\underline{c}^0 + \text{const} \quad , \qquad \text{(II.32)}$$

http://rcin.org.pl

gdzie $\underset{\sim}{\Lambda}^T$ jest transpozycją tensora gradientu deformacji $\underset{\sim}{\Lambda}$.

W przypadku deformacji sieci jedynie pierwsza część prawej strony równości (II.32) jest istotna. Wyraz logarytmiczny włączyć można do stałej; deformacja nie zmienia bowiem struktury sieci. Zauważmy dalej, że dla sieci o dużej liczbie łańcuchów sumowanie po łańcuchach z dobrym przybliżeniem zastąpić możemy przez całkowanie po orientacjach tych łańcuchów z uwzględnieniem odpowiedniej wagi. Zgodnie z przyjętymi założeniami rozkład orientacji łańcuchów przed deformacją jest jednostajny. Prowadzi to natychmiast do następującego przybliżenia :

$$\sum_{(i,k)} \underset{\sim}{e}^0_{ik} \underset{\sim}{\Lambda}^T \underset{\sim}{\Lambda} \underset{\sim}{e}^0_{ik} \approx M \frac{1}{4\pi} \int \underset{\sim}{e} \underset{\sim}{\Lambda}^T \underset{\sim}{\Lambda} \underset{\sim}{e} \, d\underset{\sim}{e} \quad , \tag{II.33}$$

gdzie M jest liczbą łańcuchów sieci. Całkowanie występujące w (II.33) wykonać można analitycznie wykorzystując własności symetrii tensora $\underset{\sim}{\Lambda}^T \underset{\sim}{\Lambda}$ [26]. W wyniku otrzymujemy :

$$\frac{1}{4\pi} \int \underset{\sim}{e} \underset{\sim}{\Lambda}^T \underset{\sim}{\Lambda} \underset{\sim}{e} \, d\underset{\sim}{e} = \frac{1}{3} \operatorname{tr} \underset{\sim}{\Lambda}^T \underset{\sim}{\Lambda} \quad . \tag{II.34}$$

Ostatecznie energię swobodną amorficznej, zdeformowanej sieci zapisać możemy w postaci :

$$\frac{F_{def}}{\frac{1}{2} kT} = \frac{M}{6} \operatorname{tr} \underset{\sim}{\Lambda}^T \underset{\sim}{\Lambda} + \text{const} \tag{II.35}$$

Rezultat ten pokrywa się z klasycznym wynikiem teorii sprężystości kauczuku otrzymanym dla sieci gaussowskiej o współczynniku

http://rcin.org.pl

kontrakcji równym 1/2 , w której elastycznie efektywne są wszystkie łańcuchy, co jest założeniem rozpatrywanego w tej pracy modelu [27].W szczególnym przypadku jednoosiowej deformacji izochorycznej o gradiencie -

$$\underset{\sim}{\Lambda} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{\lambda}} , & 0 , & 0 \\ 0 , & \frac{1}{\sqrt{\lambda}} , & 0 \\ 0 , & 0 , & \lambda \end{bmatrix} \qquad (II.36)$$

energię swobodną wyrazić możemy wzorem :

$$\frac{F_{def}}{\frac{1}{2}kT} = \frac{1}{6} M \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda}\right) + \text{const} \quad . \qquad (II.37)$$

Przejdźmy teraz do obliczenia naprężeń. Wykorzystamy w tym celu następujący związek między energią swobodną deformacji F_{def} a tensorem naprężeń $\underset{\sim}{p}$ [28] :

$$\underset{\sim}{p} = \frac{\partial (F_{def}/\ V)}{\partial \underset{\sim}{\Lambda}} \underset{\sim}{\Lambda}^T \qquad (II.38)$$

gdzie V jest objętością układu. Dla deformacji izochorycznych różniczkowanie względem tensora $\underset{\sim}{\Lambda}$ odnieść można do energii swobodnej. Wygodnie posłużyć się całkowym wyrażeniem energii swobodnej (II.32-33). Tensor gradientu deformacji występuje w nim jako parametr. Ponieważ spełnione są podstawowe założenia twierdzenia o przemienności operacji całkowania i różniczkowania względem parametru [29], różniczkowanie można odnieść do funkcji podcałkowej. Jak łatwo sprawdzić w wyniku dla tensora symetrycznego, $\underset{\sim}{\Lambda}^T = \underset{\sim}{\Lambda}$,

http://rcin.org.pl

otrzymujemy :

$$\frac{\underset{\sim}{p}}{\frac{1}{2}kT} = \frac{M}{8\pi V}\left[\int \frac{\partial}{\partial \underset{\sim}{\Lambda}}(\underset{\sim}{e}\underset{\sim}{\Lambda}^T\underset{\sim}{\Lambda}\underset{\sim}{e})\, d\underset{\sim}{e}\right]\underset{\sim}{\Lambda}^T = \frac{M}{4\pi V}\int \underset{\sim}{\Lambda}\underset{\sim}{e}\otimes\underset{\sim}{\Lambda}\underset{\sim}{e}\, d\underset{\sim}{e} \quad . \qquad (II.39)$$

W szczególnym przypadku omawianej deformacji jednoosiowej jako miary naprężenia używa się różnicy głównych naprężeń $p_{33} - p_{11}$ tensora $\underset{\sim}{p}$. Rezultat analitycznego całkowania (II.39) ma wówczas postać :

$$\frac{p_{33} - p_{11}}{\frac{1}{2}kT} = \frac{M}{3V}\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) \quad . \qquad (II.40)$$

Otrzymywane dane doświadczalne zależności naprężenia od stopnia deformacji sieci amorficznej stosunkowo dobrze spełniają przewidywania teoretyczne dla wielu badanych materiałów, w zakresie niezbyt dużych deformacji. Wydaje się celowe zastosowanie przedstawionej w powyższym rozdziale metody obliczania energii swobodnej i naprężeń w przypadku sieci częściowo krystalicznej.

http://rcin.org.pl

Rozdział III

Teoria deformacji i krystalizacji sieci częściowo krystalicznej

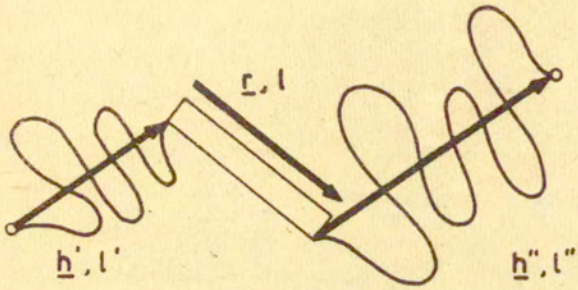
III.1 Pojęcia podstawowe

Przez sieć częściowo krystaliczną rozumieć będziemy w tej pracy sieć, której łańcuchy mogą ulegać częściowemu usztywnieniu tak, że w danej konfiguracji sieci każdy z łańcuchów opisać można przez podanie conajwyżej trzech wektorów $\underline{h}'$, $\underline{h}''$, $\underline{r}$ oraz liczb l', l'', l_r . Wektory $\underline{h}'$, $\underline{h}''$ są wektorami koniec-koniec giętkich części łańcucha ; l', l'' są odpowiadającymi im długościami konturowymi. Wektor $\underline{r}$ oraz liczba l_r zdefiniowane są analogicznie dla sztywnej części łańcucha (patrz rys.III.1).

Wybrany model pozwala rozważać dowolne morfologie krystalitów, można go również adoptować do przypadku sieci o niejednorodnych łańcuchach (kopolimerów blokowych), których składniki mają skrajnie różne sztywności. Nie będziemy uwzględniać korelacji między wektorami $\underline{r}$ różnych łańcuchów tj. ich łączenia się w trakcie formowania dużych kryształów. Przykładem układu fizycznego, któremu odpowiada ten model może być sieć krystalizująca na zarodkach powstałych z materiału niesieciowanego. Rozpatrywany proces po-

http://rcin.org.pl

lega wówczas na dołączaniu się łańcuchów sieci do istniejących w mikroskopowej skali dużych kryształów. Efekty korelacji między krystalitami są bardzo trudne do uwzględnienia. W żadnej z dotychczas opublikowanych teorii nie próbowano ich oszacować. Wydaje się, że w przedstawionym układzie modelowym można je zaniedbać przynajmniej w początkowej fazie krystalizacji.



Rys.III.1 Łańcuch częściowo krystaliczny z zaznaczonymi zmiennymi opisującymi jego stan : wektorami koniec-koniec części amorficznych $\underline{h}'$, $\underline{h}''$; części krystalicznej $\underline{r}$ oraz długościami konturowymi odpowiednich części l', l'', l_r .

Podstawową wielkością termodynamiczną charakteryzującą proces krystalizacji jest zmiana energii swobodnej. Do jej znalezienia posłużymy się schematem rozumowania analogicznym do użytego przez *Baranowa i Eliaszewicz* [15]. Całkowitą zmianę energii swobodnej rozłożymy na dwa składniki. Pierwszy odpowiadać będzie zmianie energii swobodnej w przypadku krystalizacji łańcuchów swobodnych. Drugi składnik będzie różnicą energii swobodnej amorficznej części sieci po krystalizacji i energii swobodnej sieci przed krystalizacją, co uwzględnia efekty deformacji łańcuchów.

http://rcin.org.pl

Proces usztywniania się dowolnego łańcucha sieci związany jest ze zmianą gęstości prawdopodobieństwa znalezienia jego końców w zadanej odległości h . Dla izolowanego łańcucha obie jego amorficzne części (patrz rys.III.1) są od siebie niezależne. Gęstość prawdopodobieństwa znalezienia łańcucha w stanie, w którym wektory koniec-koniec obu amorficznych części mają wartości $\underline{h}'$, $\underline{h}''$ wyraża się wzorem :

$$W(\underline{h}', \underline{h}'') = W_{1'}(\underline{h}')W_{1''}(\underline{h}'') \qquad \text{(III.1)}$$

Załóżmy, że oba rozkłady $W_{1'}(\underline{h}')$, $W_{1''}(\underline{h}'')$ są rozkładami gaussowskimi. Dalej interesować nas będzie rozkład prawdopodobieństwa wektora koniec-koniec całego łańcucha, $\underline{h} = \underline{h}' + \underline{h}'' + \underline{r}$. W przypadku gdy orientacja i długość krystalitu są ustalone ($\underline{r}$= const) , rozkład ten otrzymujemy w postaci [30] :

$$W(\underline{h}) = \int_{K_{1'}} W_{1'}(\underline{h}')W_{1''}(\underline{h} - \underline{r} - \underline{h}')d\underline{h}' \quad , \qquad \text{(III.2)}$$

gdzie $K_{1'}$ jest kulą o promieniu $1'$ i środku w początku układu współrzędnych.

Obszar całkowania w (III.2) podobnie jak czyniono to poprzednio zastąpić można przez całą przestrzeń. Z bezpośredniego rachunku wynika, że :

$$\int_{R^3} W_{1'}(\underline{h}')W_{1''}(\underline{h} - \underline{r} - \underline{h}')d\underline{h}' = W_{1'+1''}(\underline{h} - \underline{r}) \quad . \qquad \text{(III.3)}$$

Wynik ten jest szczególnie interesujący. Zamiast rozważać dwie amorficzne części łańcucha wystarczy rozpatrzyć jedną o długości

http://rcin.org.pl

konturowej i wektorze koniec-koniec równym sumie odpowiednich wielkości dla obu części, pod warunkiem przyjęcia statystyki gaussowskiej. Fakt ten w istotny sposób upraszcza rachunki. Amorficzną część sieci traktować bowiem możemy jako nową sieć o zmienionych długościach konturowych oraz wektorach koniec-koniec w konfiguracji odniesienia, ale o tej samej strukturze połączeń co wyjściowa, amorficzna sieć. Podkreślmy, że podstawowe założenie stałości orientacji krystalitów wydaje się w rozważanym modelu uzasadnione. Bezwładność dużych zarodków nie pozwala na szybkie zmiany ich orientacji. Dołączający się łańcuch musi się do niej dopasować. Ma przy tym pewną swobodę wyboru miejsca przyłączenia. Położenie sztywnej części łańcucha określone jest z dokładnością do translacji, co dopuszcza swobodę wektorów $\underline{h}'$, $\underline{h}''$ wykorzystaną w całkowaniu (III.3).

Przedstawiony model częściowo krystalicznej sieci dobrze nadaję się do zastosowania wyników otrzymanych w rozdziale II w celu obliczenia energii swobodnej amorficznej części sieci.

III.2 Energia swobodna amorficznej części sieci

Zgodnie z przytoczonymi w paragrafie III.1 rozważaniami amorficzna część sieci po krystalizacji zachowuje się jak nowa sieć. Wskutek krystalizacji następuje w niej skracanie długości konturowych łańcuchów oraz zmiana wektorów koniec-koniec w konfiguracji odniesienia.

Niech s_{ik} oznacza stopień krystaliczności łańcucha ik zdefi-

http://rcin.org.pl

niowany jako stosunek długości konturowej usztywnionej części łańcucha do jego całkowitej długości konturowej $s_{ik} = l_{ik,r} / l_{ik}$. Przez $\underline{r}_{ik}$ oznaczmy wektor koniec-koniec sztywnej części łańcucha ik . Możemy wówczas zmiany w stanie sieci zilustrować przyporządkowaniami :

$$l_{ik} \rightarrow (1-s_{ik}) l_{ik}$$

$$\underline{h}^{*}_{ik} \rightarrow \underline{h}^{*}_{ik} - \underline{r}_{ik} \quad . \tag{III.4}$$

Z założenia sieć nie zmienia swojej struktury połączeń, zachowuje się więc postać macierzy ε^{0}, zmieniają się jej wyrazy mamy :

$$\varepsilon^{0}_{ik} \rightarrow \varepsilon_{ik} = \begin{cases} -\dfrac{a_s}{(1-s_{ik}) l_{ik}} & \text{dla } i \neq k \\ \displaystyle\sum_{j}^{N_t} \dfrac{a_s}{(1-s_{ij}) l_{ij}} & \text{dla } i = k \end{cases} \quad . \tag{III.5}$$

Jak łatwo widać nie musi być już spełniony warunek (II.27) bowiem :

$$\underline{b}_{i,kryst} = \sum_{j} \frac{\underline{h}^{*}_{ij} - \underline{r}_{ij}}{(1-s_{ij}) l_{ij}} = \sum_{j} \frac{s_{ij} \underline{h}^{*}_{ij} - \underline{r}_{ij}}{(1-s_{ij}) l_{ij}} \quad . \tag{III.6}$$

Do określenia energii swobodnej musimy posłużyć się wzorem (II.26)

http://rcin.org.pl

Występuje w nim sumowanie po parach węzłów. Zastąpić je można przez sumowanie po łańcuchach. Stosować będziemy dalej notację, w której końcami dowolnego łańcucha i są węzły i_1, i_2. Wprowadzimy nowe oznaczenia :

$$\underline{H}_i = \frac{\underline{h}_{i_1 i_2}}{\sqrt{l_{i_1 i_2} a_s}}, \quad \underline{R}_i = \frac{\underline{r}_{i_1 i_2}}{\sqrt{l_{i_1 i_2} a_s}}, \quad s_i = s_{i_1 i_2}.$$

oraz (III.7)

$$a_{ik} = \frac{(\varepsilon^{-1})_{i_1 k_1} + (\varepsilon^{-1})_{i_2 k_2} - (\varepsilon^{-1})_{i_1 k_2} - (\varepsilon^{-1})_{i_2 k_1}}{\sqrt{l_{i_1 i_2} l_{k_1 k_2}}} a_s .$$

Energię swobodną amorficznej części sieci zapisać można wówczas w postaci :

$$\frac{F^{am}}{\frac{1}{2}kT} = - \sum_{i,k}^{M} a_{ik} \frac{s_i \underline{H}_i - \underline{R}_i}{1 - s_i} \frac{s_k \underline{H}_k - \underline{R}_k}{1 - s_k} + \sum_{i}^{M} \left[\frac{(\underline{H}_i - \underline{R}_i)^2}{1 - s_i} + \ln(1 - s_i) \right] +$$

$$+ \ln \det \varepsilon + \text{const} .$$

(III.8)

W dalszym ciągu interesować nas będzie zmiana energii swobodnej amorficznej części sieci przed i po krystalizacji. Po elementarnych przekształceniach zmianę tę wyrazimy wzorem :

$$\frac{\Delta F^{am}_{kryst}}{\frac{1}{2}kT} = - \sum_{i}^{M} a_{ii} \frac{(s_i \underline{H}_i - \underline{R}_i)^2}{1 - s_i} - \sum_{i,k}^{M} a_{ik} \frac{s_i \underline{H}_i - \underline{R}_i}{1 - s_i} \frac{s_k \underline{H}_k - \underline{R}_k}{1 - s_k} +$$

$$+ \sum_{i}^{M} \left[\frac{s_i \underline{H}_i^2 - 2 \underline{H}_i \underline{R}_i + \underline{R}_i^2}{1 - s_i} + \ln(1 - s_i) \right] + \ln \frac{\det \varepsilon}{\det \varepsilon^0} .$$

(III.9)

http://rcin.org.pl

Zajmiemy się dalej analizą współczynników a_{ik}. W tym celu zauważmy, że macierz połączeń ε sieci częściowo krystalicznej wiąże się z macierzą połączeń sieci amorficznej ε^0 w prosty sposób. Mamy :

$$\varepsilon_{ij} = \begin{cases} \varepsilon^0_{ij} + \sum_k \frac{x_{ik} a_s}{l_{ik}} & \text{dla } j=i \\ \varepsilon^0_{ij} - \frac{x_{ij} a_s}{l_{ij}} & \text{dla } j \neq i \end{cases} , \qquad \text{(III.10)}$$

gdzie

$$x_{i_1 i_2} = \frac{s_{i_1 i_2}}{1 - s_{i_1 i_2}} = x_i \quad .$$

Korzystając z tego określenia otrzymać można następujące tożsamości (patrz dodatek C):

$$\frac{\partial \ln \det \varepsilon}{\partial x_{i_1 i_2}} = \left[(\varepsilon^{-1})_{i_1 i_1} + (\varepsilon^{-1})_{i_2 i_2} - (\varepsilon^{-1})_{i_1 i_2} - (\varepsilon^{-1})_{i_2 i_1} \right] \frac{a_s}{l_{i_1 i_2}} =$$

$$= a_{ii} \quad ,$$

$$\frac{\partial^2 \ln \det \varepsilon}{\partial x_{i_1 i_2} \partial x_{j_1 j_2}} = - a^2_{ij} \quad . \qquad \text{(III.11)}$$

Ze wzorów (III.11), (III.9) wynika, że energia swobodna częściowo krystalicznej sieci zależy od jej struktury jedynie poprzez wyznacznik macierzy połączeń. Znajomość tego wyznacznika w funkcji

http://rcin.org.pl

stopni krystaliczności łańcuchów ma podstawowe znaczenie - umożliwia uwzględnienie efektów związanych z ruchomością węzłów oraz istnieniem sprzężeń między łańcuchami.

Postać wyrażenia (III.9) jest skomplikowana i zawiera zbyt dużo parametrów, aby można było przeprowadzić jego dalszą analityczną dyskusję. Konieczne staje się dokonanie pewnych przybliżeń.

Stosując tożsamość (E.7) z dodatku E, rozwinięcie funkcji $\det\varepsilon$ w szereg względem zmiennych $x_1, x_2, \ldots, x_M$ zapisać można w postaci :

$$\det\varepsilon = \det\varepsilon|_{x_1=x_2=\ldots=x_M=0} \sum_k \frac{1}{k!} \sum_{i_1\ldots i_k}{}' A^0_{i_1 i_2 \ldots i_k} x_{i_1} x_{i_2} \ldots x_{i_k} \,. \tag{III.12}$$

W powyższym wzorze :

- $A^0_{i_1 i_2 \ldots i_k}$ jest wyznacznikiem minora macierzy współczynników $a^0_{ik} = a_{ik}|_{x_1=x_2=\ldots=x_M=0}$, składającego się z wierszy i kolumn o numerach $i_1, i_2 \ldots i_k$,
- sumowanie Σ' obejmuje niepowtarzające się wskaźniki .

Zwróćmy uwagę, że zgodnie ze wzorem (III.9) wyrazy niediagonalne macierzy A odpowiadają za mechaniczne sprzężenie, poprzez sieć, krystalizujących łańcuchów. Jeśli łańcuchy te oddzielone od siebie są wieloma ruchomymi węzłami tj. są odległe w sensie topologii sieci ich sprzężenie dla małych stopni krystaliczności jest niewielkie. W tym przypadku stałe a^0_{ij} , $i \neq j$ dla krystalizujących łańcuchów i,j są dużo mniejsze od pozostałych stałych a^0_{ij}. Załóżmy dalej, że $a^0_{ij} = 0$ dla krystalizujących łańcuchów.

http://rcin.org.pl

Jak łatwo wykazać z pomocą (II.23) średnia zmiana wektora koniec-koniec łańcucha i w trakcie krystalizacji, a zdefiniowana jako $\Delta \underline{u}_i^* = \underline{u}_{i_1}^* - \underline{u}_{i_2}^*$ wyraża się wzorem :

$$\frac{\Delta \underline{u}_i^*}{\sqrt{l_i a_s}} = \sum_j a_{ij} \frac{s_j \underline{H}_j - \underline{R}_j}{1 - s_j} \quad . \qquad \text{(III.13)}$$

Wprowadzone przybliżenie $a_{ij}^0 = 0$ równoważne jest zastąpieniu sumy (III.13) przez jeden wyraz :

$$\frac{\Delta \underline{u}_i^*}{\sqrt{l_i a_s}} = a_{ii} \frac{s_i \underline{H}_i - \underline{R}_i}{1 - s_i} \quad \text{przy} \quad s_i \neq 0 \ , \ s_1, \ldots, s_{i-1} \to 0 \ . \qquad \text{(III.14)}$$

Odpowiada to następującym stwierdzeniom. Krystalizacja dowolnego łańcucha wywołuje jego molekularną deformację. Przy stopniu krystaliczności sieci dążącym do zera jest ona dużo większa od deformacji jaką wywołuje krystalizacja innych, dalekich łańcuchów.

W tym miejscu podkreślmy raz jeszcze, że założenie $a_{ij}^0 = 0$ ($i \neq j$) odnosi się jedynie do krystalizujących łańcuchów. Parametry a_{ij}^0 ($i,j = 1,2 \ldots M$) nie są od siebie niezależne. Jeśli krystalizujących łańcuchów jest mało w porównaniu z ilością wszystkich łańcuchów sieci, stosowane przybliżenie nie prowadzi do drastycznego pogwałcenia związków zachodzących między a_{ij}^0 . Wprowadzenie założenia $a_{ij}^0 = 0$ dla wszystkich par łańcuchów byłoby już sprzeczne z tymi związkami.

Wykorzystując omówione powyżej założenie możemy napisać równość:

http://rcin.org.pl

$$\det\Lambda^{0}_{i_1 i_2 \ldots i_n} = a^{0}_{i_1 i_1} a^{0}_{i_2 i_2} \ldots a^{0}_{i_n i_n} \,. \qquad \text{(III.15)}$$

Pozwala to wyznacznik $\det\varepsilon$ wyrazić wzorem :

$$\det\varepsilon = \det\varepsilon^{0} \left[1 + \sum_{k} \frac{1}{k!} \sum_{i_1 \ldots i_k} a^{0}_{i_1 i_1} a^{0}_{i_2 i_2} \ldots a^{0}_{i_k i_k} x_{i_1} x_{i_2} \ldots x_{i_k}\right] =$$

$$= \det\varepsilon^{0} \prod_{i=1}^{M} (1 + a^{0}_{ii} x_i) \,, \qquad \text{(III.16)}$$

gdzie - $\varepsilon^{0} = \varepsilon \,\big|_{x_1 = \ldots = x_M = 0}$, $a^{0}_{ii} = a_{ii}\,\big|_{x_1 = \ldots = x_M = 0}$.

Po określeniu podstawowej zależności (III.16) współczynniki a_{ij} obliczamy zgodnie z wzorami (III.11). Otrzymujemy stąd :

$$a_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{dla } i \neq j \\ \dfrac{a^{0}_{ii}}{1 + a^{0}_{ii} x_i} = \dfrac{a^{0}_{ii}(1 - s_i)}{1 + s_i (a^{0}_{ii} - 1)} & \text{dla } i = j \end{cases} \qquad \text{(III.17)}$$

Dla uproszczenia dalszej notacji przyjmijmy $1 - a^{0}_{ii} = \Gamma^{0}_{i}$.

W oparciu o wzory (III.9), (III.17) zmianę energii swobodnej amorficznej części sieci w trakcie krystalizacji, przy zastosowaniu przybliżenia braku sprzężenia między krystalizującymi łańcuchami ($a^{0}_{ij} = 0$) wyrazić możemy wzorem :

$$\frac{\Delta F^{am}_{kryst}}{\frac{1}{2} kT} = \sum_{i} \left[\frac{s_i U^2_{i-i} - 2 U_{i-i} R_{i-i} + \Gamma^{0}_{i} R^2_{i-i}}{1 - s_i \Gamma^{0}_{i}} \right] + \ln(1 - s_i \Gamma^{0}_{i}) \,.$$

(III.18)

http://rcin.org.pl

Parametr $a^0_{ii} = 1 - \Gamma^0_i$ ma szczególnie prostą interpretację fizyczną dla nieskończonych sieci - jest on równy współczynnikowi kontrakcji i-tego łańcucha sieci. Dowód tego stwierdzenia przeprowadzony zostanie w następnym paragrafie. Wypływającym stąd istotnym wnioskiem jest fakt, że wartość parametru Γ^0_i jest nieujemna i mniejsza od jedności :

$$0 < \Gamma^0 < 1 \quad . \tag{III.19}$$

Porównanie wzoru (III.18) z wynikami otrzymywanymi przez innych autorów (patrz paragraf I.2) pozwala zauważyć podstawową różnicę. Obliczona w (III.18) zmiana energii swobodnej ΔF^{am}_{kryst} nie ma żadnej osobliwości - jest dobrze określona dla wszystkich dopuszczalnych wartości zmiennych $s \in [0,1]$. We wcześniejszych teoriach zakładających stałe położenia węzłów, wzrost stopnia krystaliczności nieuchronnie prowadził do rozbieżności energii swobodnej. Założenia wymagały bowiem by końce nieskończenie krótkiej części amorficznej łańcucha (przy $s \to 0$) znajdowały się w różnej od zera skończonej odległości.

Wspomniane osobliwości nie były przedmiotem dyskusji, gdyż występowały poza zakresem stosowalności statystyki gaussowskiej. Uwzględnienie ruchomości węzłów sieci pozwala rozszerzyć ten zakres. Udowodnimy, że wzór (III.18) stosuje się również w przypadku stopni krystaliczności łańcuchów bliskich jedności.

Dla dużych stopni krystaliczności dowolnego łańcucha sieci rozkład gęstości prawdopodobieństwa $W(\underline{h})$ amorficznej części tego łańcucha traktować można jako przybliżenie delty Diraca ($W(\underline{h}) \to \delta(\underline{h})$). Prawdopodobne fizycznie są jedynie nieskończenie małe deformacje łańcucha tj. małe przesunięcia węzłów, które są jego końcami. Te małe przesunięcia niewiele zmieniają energię swobodną pozosta-

http://rcin.org.pl

łej części sieci, o ile nie jest ona bardzo sztywna ($\Gamma^0 \neq 1$). Amorficzna część łańcucha zachowuje się przez to jak krótki łańcuch swobodny. Energia swobodna takiego łańcucha zgodnie z przyjętą w paragrafie II.1 konwencją równa jest zeru. Jak stąd widać przy stopniu krystaliczności dążącym do jedności znika wkład do energii swobodnej pochodzący od amorficznej części łańcucha (niezależnie od przyjętej statystyki !) i otrzymana z (III.18) zmiana energii swobodnej związana jest jedynie z deformacją pozostałych łańcuchów sieci.

Założenie o braku sprzężenia między krystalitami jest podstawowe dla dalszej części przedstawianej pracy. Z tego względu szczególnej wagi nabiera wzór (III.18). Zajmiemy się jego zastosowaniem w szczególnych fizycznych przypadkach (patrz III.4-5).

III.3 Analogie pomiędzy siecią polimerową a siecią elektryczną

Rozważana w tej pracy sieć polimerowa składa się z łańcuchów łączących N ruchomych i $N_b - N$ związanych na brzegu węzłów. Wyobraźmy sobie, że wszystkie węzły brzegowe znajdują się w jednym punkcie. Tak otrzymany układ odpowiada sieci o $N + 1$ węzłach. Jej macierz połączeń $[\hat{\varepsilon}]_{N+1,N+1}$ ma postać :

$$\hat{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \sum_{k\neq 1} \varepsilon_{1k} & -\varepsilon_{12} & \cdots & -\varepsilon_{1,N+1} \\ -\varepsilon_{12} & \sum_{k\neq 2} \varepsilon_{2k} & \cdots & -\varepsilon_{2,N+1} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ -\varepsilon_{1,N+1} & -\varepsilon_{2,N+2} & \cdots & \sum_{k} \varepsilon_{k,N+1} \end{bmatrix} \qquad \text{(III.20)}$$

http://rcin.org.pl

Macierz (III.20) nie reprezentuje realnej sieci polimerowej, bo w węźle N+1 łączyć się może dowolnie wiele łańcuchów, może jednak opisywać strukturę sieci elaktrycznej złożonej z oporów łączących się w węzłach. Dla tego typu sieci wprowadzono pojęcie nieokreślonej macierzy przewodności pozornej. Ma ona identyczną postać jak macierz $\hat{e}$. Różnica polega jedynie na zastąpieniu długości konturowych łańcuchów przez proporcjonalne do nich wielkości oporów.

Problem sieci elektrycznych dyskutowany był od dawna. Stąd też znane są pewne cenne własności macierzy postaci (III.20). Jedną z nich jest tożsamość *Jeansa* [31], udowodniona przez *Sharpe'a i Spaźna* [32]. Ma ona postać :

$$\hat{D}_{pqrs} = \hat{D}_{pquv} + \hat{D}_{rsuv} - \hat{D}_{psuv} - \hat{D}_{rquv} \quad , \qquad \text{(III.21)}$$

gdzie $\hat{D}_{ijkl}$ jest wyznacznikiem macierzy powstałej z $\hat{e}$ po wykreśleniu wierszy i,k oraz kolumn j,l pomnożonym przez : $\mathrm{sgn}(i-k)\,\mathrm{sgn}(j-l)\,(-1)^{i+j+k+l}$. Położmy u=v=N+1 otrzymujemy wówczas :

$$\hat{D}_{pqrs} = D_{pq} + D_{rs} - D_{ps} - D_{rq} \quad . \qquad \text{(III.22)}$$

W powyższym wzorze D_{ij} jest dopełnieniem algebraicznym wyrazu ij macierzy e (zgodnie z oznaczeniami używanymi w tym rozdziale).

Na mocy (III.7) współczynniki a_{ik} mają następującą postać :

http://rcin.org.pl

$$a_{ik} = \frac{(\varepsilon^{-1})_{i_1 k_1} + (\varepsilon^{-1})_{i_2 k_2} - (\varepsilon^{-1})_{i_1 k_2} - (\varepsilon^{-1})_{i_2 k_1}}{\sqrt{l_i l_k}} a_s =$$

$$= \frac{D_{i_1 k_1} + D_{i_2 k_2} - D_{i_1 k_2} - D_{i_2 k_1}}{\sqrt{l_i l_k}\, \det\varepsilon} a_s \quad . \tag{III.23}$$

Po wykorzystaniu tożsamości (III.21), (III.22) mamy :

$$a_{ik} = \frac{\hat{D}_{i_1 k_1 i_2 k_2}}{\sqrt{l_i l_k}\, \det\varepsilon} a_s = \frac{\hat{D}_{i_1 k_1 i_2 k_2}}{\sqrt{l_i l_k}\, \hat{D}_{N+1,N+1}} a_s \quad . \tag{III.24}$$

Dla sieci elektrycznych o nieokreślonej macierzy przewodności pozornej Y wielkość -

$$z_{rpsq} = \frac{Y_{rpsq}}{Y_{ii}} \tag{III.25}$$

ma dobrze określone znaczenie fizyczne. Niech z zewnętrznego źródła poprzez węzeł r wpływa do sieci prąd o natężeniu i_{rs} wypływający przez węzeł s. Pomiędzy węzłami p,q powstaje różnica potencjałów v_{pq}. Wówczas [33] :

$$z_{rpsq} = \frac{v_{pq}}{i_{rs}} \quad . \tag{III.26}$$

W przypadku gdy r=p , s=q z_{rrss} jest efektywnym oporem między

http://rcin.org.pl

węzłami r,s sieci.

Bezwymiarowy współczynnik a_{ik} jest identyczny dla sieci polimerowej oraz odpowiadającej jej w myśl przedstawionej zasady sieci elektrycznej. Możemy więc napisać :

$$a_{ik} = \frac{z_{i_1 k_1 i_2 k_2}}{\sqrt{z_i z_k}} \quad , \tag{III.27}$$

gdzie z_i, z_k są wartościami oporów proporcjonalnych do długości konturowych łańcuchów i,k.

W ogólnym wypadku wykorzystanie analogii między dwoma omawianymi typami sieci nie upraszcza problemu. Jest ono jednak szczególnie cenne dla nieskończonych sieci regularnych. W elementarny sposób dowieść można, że dla takich sieci elektrycznych efektywny opór między dwoma sąsiednimi węzłami jest stosunkiem podwojonego oporu pojedyńczego ogniwa sieci i funkcyjności węzłów, czyli dla sieci f-funkcyjnej :

$$\frac{z_{i_1 k_1 i_2 k_2}}{z_i} = \frac{2}{f} \quad , \tag{III.28}$$

a dla sieci czterofunkcyjnej (f=4) :

$$\frac{z_{i_1 k_1 i_2 k_2}}{z_i} = \frac{1}{2} \quad . \tag{III.29}$$

Krystalizacja nieskończonej, regularnej sieci polimerowej zaburza jej regularność. Rezultat (III.29) stosuje się jedynie dla sieci amorficznej. Stąd dla tego typu sieci przyjmować będzie-

http://rcin.org.pl

my :

$$a^{\circ}_{ii} = \frac{1}{2} \quad , \quad \Gamma^{\circ}_{i} = \frac{1}{2} \quad . \tag{III.30}$$

Dla dowolnych sieci (skończonych, nieregularnych, częściowo krystalicznych) można stwierdzić, że :

$$0 < a_{ii} < 1 \quad , \quad 0 < \Gamma_{i} < 1 \quad . \tag{III.31}$$

Istnienie odpowiedniości między własnościami sieci polimerowych i elektrycznych wykorzystane zostało przez Poncę i Allegrę [25]. Pokazali oni, że parametr $z_{i_1 i_1 i_2 i_2} / z_i$ nieskończonej sieci elektrycznej równy jest współczynnikowi kontrakcji i-tego łańcucha w odpowiadającej jej nieskończonej sieci polimerowej. Używane w tej pracy parametry a_{ik} na mocy (III.27)mają taką samą interpretację dla sieci nieskończonych.

III.4 Energia swobodna i naprężenia w trakcie szybkiej deformacji sieci częściowo krystalicznej

Rozważmy sieć krystalizującą w stanie izotropowym, następnie deformowaną. Jeśli deformacja jest dostatecznie szybka a czas obserwacji krótki można założyć, że deformacja nie spowoduje w trakcie obserwacji, dalszej krystalizacji bądź topnienia krystalitów. Przyjmijmy dalej uproszczony model sieci - nieskończoną regularną sieć o łańcuchach równej długości. Łańcuchy sieci są wówczas nierozróżnialne w sensie struktury sieci i możemy położyć :

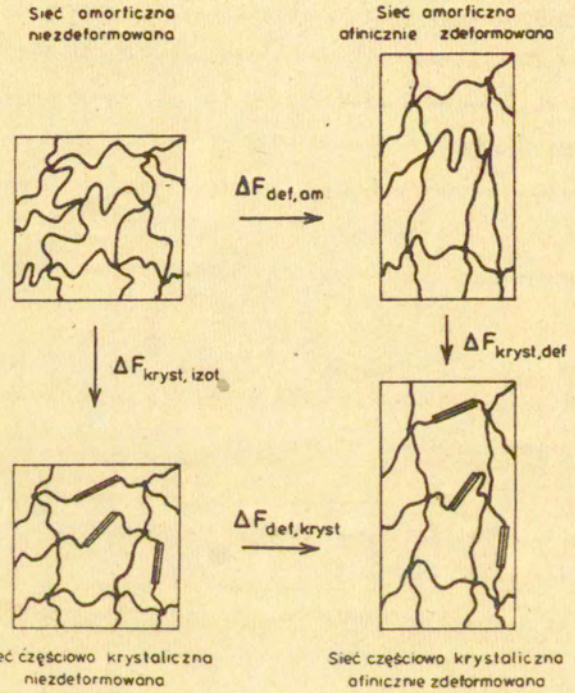
$$\bigwedge_{i=1\ldots M} \Gamma^{\circ}_{i} = \Gamma \quad . \tag{III.32}$$

http://rcin.org.pl

Na mocy tego samego argumentu :

$$\bigwedge_{i=1\ldots M} s_i = s \quad , \quad |\underline{R}_i| = |\underline{R}| = R \tag{III.33}$$

Rozpatrzmy cztery przedstawione na rysunku (III.2) stany sieci niezdeformowaną sieć amorficzną, niezdeformowaną sieć częściowo krystaliczną (o stanie krystaliczności spełniającym warunki (III.33)) oraz odpowiadające im stany po afinicznej deformacji.



Rys. III.2 Diagram przejść pomiędzy różnymi stanami sieci z zaznaczonymi zmianami energii swobodnej.

http://rcin.org.pl

Energia swobodna jest funkcją stanu układu wobec czego jej zmianę w trakcie deformacji sieci częściowo krystalicznej $\Delta F_{def,kryst}$, zgodnie z diagramem (III.2) zapisać można w postaci :

$$\Delta F_{def,kryst} = -\Delta F_{kryst,izot} + \Delta F_{def,am} + \Delta F_{kryst,def} \quad . \tag{III.34}$$

Dalej interesować nas będzie jak zmieniają się własności sprężyste sieci wskutek jej częściowej krystalizacji. Dyskutowaną wielkością będzie więc różnica energii swobodnych deformacji sieci częściowo krystalicznej i amorficznej tj. :

$$\delta F_{def,kryst} = \Delta F_{def,kryst} - \Delta F_{def,am} \quad . \tag{III.35}$$

Zgodnie z (III.34) mamy :

$$\delta F_{def,kryst} = \Delta F_{kryst,def} - \Delta F_{kryst,izot} \quad . \tag{III.36}$$

Zwróćmy uwagę, że pierwszy ze składników prawej strony równości (III.36) , $\Delta F_{kryst,def}$ od deformacji zależny jest poprzez zmianę energii swobodnej amorficznej części sieci $\Delta F^{am}_{kryst,def}$. Drugi składnik, $\Delta F_{kryst,izot}$, jest niezależny od deformacji. Traktując niezależne od deformacji wyrazy jako stałą możemy po wykorzystaniu wzoru (III.18) zapisać ostatecznie :

$$\delta F_{def,kryst}(\underset{\sim}{\Lambda}) = \Delta F^{am}_{kryst,def}(\underset{\sim}{\Lambda}) + \text{const} =$$

http://rcin.org.pl

$$= \sum_i \left[\frac{s\underline{H}_i^2 - 2\underline{H}_i\underline{R}_i + \Gamma R^2}{1 - s\Gamma} + \ln(1 - s\Gamma) \right] + \text{const} . \qquad \text{(III.37)}$$

Wzór (III.37) może mieć na mocy (III.35) oraz (III.36) dwojaką interpretację. Po pierwsze określa poprawkę jaką wprowadzić trzeba do energii swobodnej deformacji amorficznej sieci, gdy sieć jest częściowo krystaliczna. Z drugiej strony wyraża zależną od deformacji część energii swobodnej krystalizacji zdeformowanej sieci, której stan krystaliczności spełnia warunki (III.33). W tym sensie wielkość $\delta F_{def,kryst}$ odpowiada dyskutowanej w pracach innych autorów zmianie energii swobodnej w trakcie krystalizacji sieci. W opublikowanych dotąd teoriach przyjmowano bowiem, że warunki (III.33) spełnione są w stanie równowagi termodynamicznej sieci. W przedstawianej pracy równowagowy stan krystaliczności określony zostanie w bardziej realistyczny sposób poprzez minimalizację energii swobodnej względem zmiennych opisujących krystaliczność sieci (patrz następny paragraf).

Zgodnie ze wzorem (III.37) poprawka do energii swobodnej $\delta F_{def,kryst}$ jest funkcją orientacji krystalitów. Dokonajmy kolejnego założenia, że orientacje te odpowiadają minimum energii swobodnej przy ustalonej wielkości pozostałych zmiennych. Warunek ten prowadzi do równoległości wektorów $\underline{R}_i$ i $\underline{H}_i$. Identyczny wynik otrzymali w swych teoriach Baranow [15] oraz *Jarecki i Ziabicki* [20]. Możemy stąd zapisać :

$$\frac{\delta F_{def,kryst}}{\frac{1}{2}kT} = \sum_i^M \left[\frac{sH_i^2 - 2|\underline{H}_i|R + \Gamma R^2}{1 - s\Gamma} + \ln(1 - s\Gamma) \right] + \text{const} .$$

(III.38)

http://rcin.org.pl

Pozostaje teraz zastosować omówioną w paragrafie II.2 procedurę zastąpienia sumowania przez całkowanie po początkowych orientacjach łańcuchów. Dla deformacji o gradiencie $\underset{\sim}{\Lambda}$ zadanym przez wzór (II.36) otrzymujemy w rezultacie :

$$\frac{\delta F_{def,kryst}}{\nu k_B T} = M' \left[\frac{1}{6}\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda}\right)\frac{s}{1-s\Gamma} - \frac{2R}{1-s\Gamma}\langle|\underline{H}|\rangle + \frac{R^2}{1-s\Gamma} + \ln(1-s\Gamma) \right] + \text{const} \quad . \tag{III.39}$$

W powyższym wzorze $\langle|\underline{H}|\rangle$ oznacza średnią po orientacjach początkowych długości wektora $\underline{H}$. Dla sieci o współczynniku kontrakcji 1/2 :

$$\underline{H} = \frac{\sqrt{2}}{2}\,\underset{\sim}{\Lambda}\underline{e} \quad . \tag{III.40}$$

Skąd :

$$\langle|\underline{H}|\rangle = \frac{1}{4\pi}\int|\underline{H}|\,d\underline{e} = \frac{1}{4\pi}\int\frac{\sqrt{\underline{e}\underset{\sim}{\Lambda}^T\underset{\sim}{\Lambda}\underline{e}}}{\sqrt{2}}\,d\underline{e} \quad . \tag{III.41}$$

Dla izochorycznej deformacji jednoosiowej całkowanie wykonać można analitycznie i jak łatwo sprawdzić mamy :

$$\langle|\underline{H}|\rangle = \frac{\lambda + g(\lambda)}{2\sqrt{2}} \quad , \tag{III.42}$$

gdzie :

$$g(\lambda) = \begin{cases} \dfrac{\arcsin\sqrt{1-\lambda^3}}{\sqrt{\lambda(1-\lambda^3)}} & \text{dla } \lambda < 1 \\ 1 & \text{dla } \lambda = 1 \\ \dfrac{\ln\left(\sqrt{\lambda^3-1} + \sqrt{\lambda^3}\right)}{\sqrt{\lambda\,(\lambda^3-1)}} & \text{dla } \lambda > 1 \end{cases} \tag{III.43}$$

http://rcin.org.pl

Analogicznie jak w paragrafie II.2 obliczyć można naprężenie $P_{33} - P_{11}$ sieci. Okazuje się, że poprawka do naprężenia sieci amorficznej wynikająca z częściowej krystaliczności sieci wyraża się następująco :

$$\frac{\delta(P_{33} - P_{11})}{\frac{1}{2}kT/V} = \frac{M' s}{3} \frac{1}{1-s\Gamma}\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) - \frac{2RM'}{1-s\Gamma}\left[\left\langle \frac{\partial |\underline{H}|}{\partial \underline{\Lambda}} \underline{\Lambda}^T \right\rangle_{33} - \left\langle \frac{\partial |\underline{H}|}{\partial \underline{\Lambda}} \underline{\Lambda}^T \right\rangle_{11} \right] \tag{III.44}$$

Również i w tym wypadku występujące średnie znaleźć można z pomocą elementarnego rachunku. Otrzymujemy :

$$\left\langle \frac{\partial |\underline{H}|}{\partial \underline{\Lambda}} \underline{\Lambda}^T \right\rangle = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\underline{\Lambda e} \otimes \underline{\Lambda e}}{\sqrt{2 \underline{e} \underline{\Lambda}^T \underline{\Lambda} \underline{e}}} \, d\underline{e} \quad , \tag{III.45}$$

Dla rozważanego typu deformacji oraz sieci o współczynniku kontrakcji 1/2 mamy :

$$\left\langle \frac{\partial |\underline{H}|}{\partial \underline{\Lambda}} \underline{\Lambda}^T \right\rangle_{33} - \left\langle \frac{\partial |\underline{H}|}{\partial \underline{\Lambda}} \underline{\Lambda}^T \right\rangle_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}(\lambda^3 - 1)} \left[\left(\lambda^3 + \frac{2}{\lambda}\right) - \left(\lambda^3 - \frac{1}{4}\right) g(\lambda) \right] . \tag{III.46}$$

Wzory (III.39), (III.41) określają dwie podstawowe wielkości charakteryzujące deformację częściowo krystalicznej sieci w funkcji stosunku deformacji. Zmienną λ oraz parametr s można niezależ-

http://rcin.org.pl

zmieniać poprzez dobór warunków zewnętrznych (deformacji, temperatury). Wielkość krystalitu scharakteryzowana przez R zależna jest od stopnia krystaliczności i morfologii. Jeśli morfologia powstających krystalitów jest stała w procesie krystalizacji, a wzrost krystalitów jest liniowy, przyjąć można, że :

$$R = sR_{max} \quad , \quad 0 < R_{max} < \sqrt{1/a_s} = \sqrt{n} \; . \qquad (III.47)$$

Parametr R_{max} równy jest zredukowanej odległości między końcami w pełni krystalicznego łańcucha tj. :

$$R_{max} = \frac{r|_{s=1}}{la_s} \; . \qquad (III.48)$$

Dla krystalitów o w pełni wyprostowanych łańcuchach $R_{max} = \sqrt{n}$.

Do numerycznej analizy wzorów (III.39), (III.44) konieczne jest określenie ilości krystalizujących łańcuchów "', lub ich stosunku do całkowitej liczby łańcuchów M. Wydaje się, że parametr ten powinien być określony z rozważań kinetycznych. Zależy bowiem od ilości powstających zarodków krystalicznych. Do otrzymania jakościowych wniosków dokładna wartość "' nie jest potrzebna. Nie będziemy dalej dyskutowali metod określenia tego parametru, zakładając jedynie, że jest on mały w porównaniu z ".

Przedstawione w tym paragrafie rozważania dotyczyły deformacji sieci częściowo skrystalizowanej w stanie izotropowym. Istotnie wykorzystane zostało założenie równej długości krystalitów. Przypomnijmy, że w dotychczas publikowanych teoriach założenie to było stosowane dla sieci krystalizujących w stanie zdeformowanym.

http://rcin.org.pl

Zaniedbywano w ten sposób zależność wielkości krystalitów od orientacji łańcuchów, z których powstały tj. od ich molekularnej deformacji. Problemem tym zajmiemy się w kolejnym paragrafie.

III.5 Zmiany energii swobodnej i naprężenia w trakcie równowagowej krystalizacji sieci zdeformowanej

Podobnie jak w poprzednim paragrafie rozważanym modelem sieci będzie sieć regularna, nieskończona o równych długościach konturowych łańcuchów. Mamy stąd $\Gamma_i^0 = \Gamma$. Wskutek deformacji łańcuchy sieci są rozróżnialne. W zależności od ich orientacji zmienia się ich molekularna deformacja. Nie można więc przyjąć, że stopnie krystaliczności i wymiary krystalitów są jednakowe dla wszystkich łańcuchów. Zajmiemy się analizą jednego z realizowanych stanów układu - stanu odpowiadającego minimum energii swobodnej względem zmiennych opisujących stan krystaliczności sieci. Energię swobodną sieci obliczoną przy żądanych wielkościach s_i, B_i (i=1,2...M) zminimalizujemy względem tych zmiennych. W tym celu konieczne jest uwzględnienie niedyskutowanego dotąd składnika zmiany energii swobodnej, ΔF^{sw}_{kryst} określającego zmianę energii swobodnej w trakcie częściowej krystalizacji swobodnych, nieusieciowanych łańcuchów.

Niech przy całkowitej krystalizacji swobodnego łańcucha bez jego fałdowania zmiana energii swobodnej wynosi $-\frac{1}{2}kTu$. Parametr u wyrazić można z pomocą zmiany entalpii na jednostkę objętości kryształu, Δh, w następujący sposób :

$$u = \frac{v \Delta h \Delta^m}{\frac{1}{2} k^m \beta^m} \quad , \qquad \text{(III.49)}$$

http://rcin.org.pl

gdzie - T_m^0 jest temperaturą topnienia nieskończenie dużego, doskonałego kryształu [34], $\Delta T = T_m^0 - T$, a v jest objętością powstającego krystalitu. Zmiana energii swobodnej przy częściowej krystalizacji łańcucha proporcjonalna jest do stopnia jego krystaliczności. Stąd :

$$\frac{\Delta F_{kryst}^{sw,wyp}}{\frac{3}{2}kT} = -s\mu \quad . \qquad \text{(III.50)}$$

Dla łańcuchów fałdujących się w trakcie krystalizacji zmianę energii swobodnej określoną wzorem (III.50) uzupełnić trzeba o energię związaną z tworzeniem fałd. Dokonamy upraszczającego założenia, że energia ta jest proporcjonalna do długości krystalitu. Otrzymujemy wówczas :

$$\frac{\Delta F_{kryst}^{sw,sfałd}}{\frac{3}{2}kT} = -s\mu + q\mu \quad . \qquad \text{(III.51)}$$

Jeśli q' jest energią potrzebną do utworzenia pojedyńczego sfałdowania, a b - jego grubością, parametr q przedstawić można w w postaci :

$$q = \frac{q'\sqrt{l\,a_s}}{b} \quad . \qquad \text{(III.52)}$$

Wzory (III.50-52) pozwalają w następujący sposób wyrazić zmianę energii swobodnej wywołaną przez częściową krystalizację sieci :

$$\frac{\Delta F_{kryst,def}}{\frac{3}{2}kT} = \frac{\Delta F_{kryst,def}^{am}}{\frac{3}{2}kT} - \sum^{M'} s\mu_i + \sum^{M'} qR_i \quad . \qquad \text{(III.53)}$$

http://rcin.org.pl

Ostatnie sumowanie w (III.53) obejmuje tylko te krystality, które krystalizują fałdując się.

Przed przystąpieniem do minimalizacji zmiany energii swobodnej $\Delta F_{kryst,def}$ zwróćmy uwagę na fakt, że w stosowanym przybliżeniu (brak sprzężenia między krystalitami) minimalizujące $\Delta F_{kryst,def}$ wartości zmiennych s_i, R_i otrzymać można minimalizując energię swobodną sieci z pojedyńczym krystalitem. W tym przypadku oznaczając $|\underline{H}_i| = H$, $|\underline{R}_i| = R$, $s_i = s$ mamy :

$$\frac{\Delta F^1_{kryst,def}}{\frac{1}{2}km} = \frac{\Gamma R^2 - 2HR + sH^2}{1 - s\Gamma} + qR - \mu s + \ln(1 - s\Gamma) , \qquad \text{(III.54)}$$

gdzie $q=0$ dla krystalitu o w pełni wyprostowanym łańcuchu.

Wprowadźmy nowe zmienne w następujący sposób :

$$R = \frac{H}{\Gamma} - R , \quad S = \frac{1}{\Gamma} - s \qquad \text{(III.55)}$$

Jak łatwo widać z definicji wielkości R, s nowe zmienne R, S spełniać muszą warunki :

(i) dla krystalizacji bez fałdowania łańcuchów

$$R = \frac{H}{\Gamma} - \left(\frac{1}{\Gamma} - S\right)\sqrt{n} \quad , \quad \frac{1}{\Gamma} - 1 < S < \frac{1}{\Gamma} \quad , \qquad \text{(III.56a)}$$

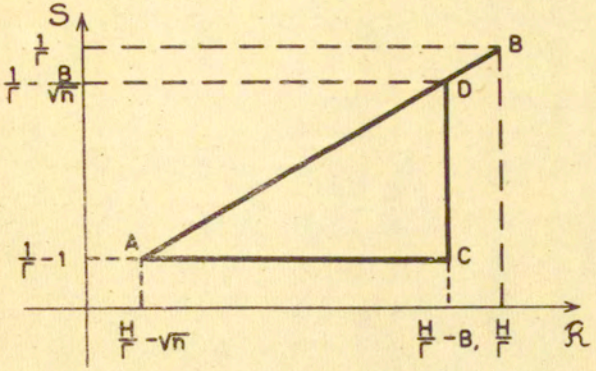
(ii) dla krystalizacji z fałdowaniem

$$\frac{H}{\Gamma} - \left(\frac{1}{\Gamma} - S\right)\sqrt{n} < R < \frac{H}{\Gamma} - B \quad , \quad \frac{1}{\Gamma} - 1 < S < \frac{1}{\Gamma} - \frac{B}{\sqrt{n}} . \qquad \text{(III.56b)}$$

gdzie $B = b/\sqrt{1a_s}$.

http://rcin.org.pl

Obszar zmienności R, S ilustruje rysunek III.3.



Rys.III.3 Obszar zmienności zmiennych R, S (omówienie w tekście).

Odcinek AB na rysunku III.3 odpowiada krystalitom o w pełni wyprostowanych łańcuchach ; wnętrze trójkąta ACD z bokami AC, CD - krystalitom o łańcuchach sfałdowanych.

W wyprowadzeniu zależności (III.56a,b) uwzględniono fakt, że odległość koniec-koniec krystalitu o sfałdowanym łańcuchu musi być większa od grubości pojedyńczego sfałdowania.

W nowych oznaczeniach zmianę energii swobodnej w trakcie częściowej krystalizacji pojedyńczego łańcucha sieci wyrazić można wzorem :

$$\frac{\Delta F^{1}_{kryst,def}}{\frac{1}{2} k T} = \frac{R^2}{S} - qR + uS + \ln S + C \quad , \qquad \text{(III.57)}$$

gdzie -

$$C = -\frac{H^2}{\Gamma} + q\frac{H}{\Gamma} - \frac{u}{\Gamma} + \ln\Gamma \quad , \; q=0 \;\; \text{dla} \;\; (R,S)\in AB \; .$$

http://rcin.org.pl

Zajmiemy się teraz znalezieniem minimów funkcji $\Delta F^1_{kryst,def}$ wewnątrz trójkąta ACD. Warunki konieczne do istnienia minimum $\frac{\partial \Delta F^1_{kryst,def}}{\partial R} = 0$, $\frac{\partial \Delta F^1_{kryst,def}}{\partial S} = 0$ prowadzą do układu równań :

$$\frac{2R^*}{S^*} - q = 0 \quad , \quad -\frac{R^{*2}}{S^{*2}} + u + \frac{1}{S^*} = 0 \quad . \tag{III.58}$$

Jak łatwo widać otrzymujemy stąd :

$$R^* = \frac{2\sigma}{q^2 - 4u} \quad , \quad S^* = \frac{4}{q^2 - 4u} \quad . \tag{III.59}$$

Punkt (R^*, S^*) nie odpowiada jednak minimum funkcji $\Delta F^1_{kryst,def}$, co wynika z analizy macierzy drugich pochodnych cząstkowych, która ma postać :

$$\begin{bmatrix} \frac{2}{S} & , & -\frac{2R}{S^2} \\ -\frac{2R}{S^2} & , & -\frac{2R^2}{S^3} - \frac{1}{S^2} \end{bmatrix} \quad . \tag{III.60}$$

Funkcja $\Delta F^1_{kryst,def}(R,S)$ jest funkcją ciągłą w badanym zakresie zmienności. Ponieważ nie posiada minimum wewnątrz trójkąta ACD, swoją najmniejszą wartość osiąga na jego brzegu. Zwróćmy uwagę, że na odcinku AB funkcja $\Delta F^1_{kryst,def}$ jest inaczej określona (brak fałdowania q=0). Poprawnie określona różnica energii swo-

http://rcin.org.pl

bodnej $\Delta F^1_{kryst,def}$ na odcinku AB jest mniejsza od różnicy określonej wzorem (III.57). W dalszym ciągu najmniejszej wartości $\Delta F^1_{kryst,def}$ szukać będziemy korzystając ze wzoru uwzględniającego fałdowanie - na brzegach AC, CD oraz zaniedbującego fałdowanie - na odcinku AB.

Zacznijmy od znalezienia minimum energii swobodnej dla punktów $(R,S)\in CD$ tj. dla $R = H/\Gamma - B$. Mamy wówczas :

$$\left.\frac{\partial \Delta F^1_{kryst,def}}{\partial S}\right|_{R = H/\Gamma - B} = 0 \quad \rightarrow \quad -\frac{R^{*2}}{S^{*2}} + \mu + \frac{1}{S^*} = 0 \quad . \tag{III.61}$$

Zakładać będziemy dalej, że temperatura krystalizacji jest mniejsza od temperatury topnienia doskonałego kryształu T_m^0. Odpowiada to ujemnym wartościom parametru μ. Istnieje wówczas dodatnie rozwiązanie równania (III.61) i ma postać :

$$S^* = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4u(H/\Gamma - B)^2}}{2u} \quad . \tag{III.62}$$

Jak łatwo sprawdzić wyrażenie (III.62) określa położenie minimum funkcji $\Delta F^1_{kryst,def}$ na odcinku CD. Jego wartość wyraża się następująco :

$$\frac{\Delta F^*_{CD}}{\frac{3}{2}kT} = \sqrt{1 + 4u(H/\Gamma - B)^2} + \ln \frac{\sqrt{1 + 4u(H/\Gamma - B)^2} - 1}{2u}$$

$$- q(H/\Gamma - B) + C \quad . \tag{III.63}$$

http://rcin.org.pl

Konieczne jest oczywiście podanie warunku na to by punkt ($H/\Gamma - B, S^*$) należał do odcinka CD. Po elementarnym rachunku stwierdzić można, że wzór (III.63) stosuje się dla :

$$B\Gamma + (1-\Gamma)\sqrt{\mu + \Gamma/(1-\Gamma)} < H < B\Gamma + (1-B/\sqrt{n}\Gamma)\sqrt{\mu + \Gamma/(1-B/\sqrt{n}\Gamma)} \qquad \text{(III.64)}$$

Przy niespełnieniu pierwszej z powyższych nierówności najmniejsza wartość $\Delta F^1_{kryst,def}$ wypada w punkcie C. Wynosi ona :

$$\frac{\Delta F^*_C}{\frac{1}{2}kT} = \frac{(H - B\Gamma)^2}{\Gamma(1-\Gamma)} - q\left(\frac{H}{\Gamma} - B\right) + \mu\frac{1-\Gamma}{\Gamma} + \ln\frac{1-\Gamma}{\Gamma} + C \,. \qquad \text{(III.65)}$$

W przypadku gdy niespełniona jest druga z nierówności (III.64) wartości minimalnej szukać należy na odcinku AB.

Poszukajmy z kolei najmniejszej wartości energii swobodnej dla punktów odcinka AC ($S = 1/\Gamma - 1$). Z warunku koniecznego istnienia minimum otrzymujemy :

$$\left.\frac{\partial \Delta F^1_{kryst,def}}{\partial R}\right|_{S=1/\Gamma-1} = 0 \;\rightarrow\; R^* = \frac{q}{2}\frac{1-\Gamma}{\Gamma} \,. \qquad \text{(III.66)}$$

Stąd dalej :

$$\frac{\Delta F^*_{AC}}{\frac{1}{2}kT} = \frac{1-\Gamma}{\Gamma}\left(\mu - \frac{q^2}{4}\right) + \ln\frac{1-\Gamma}{\Gamma} + C \,. \qquad \text{(III.67)}$$

http://rcin.org.pl

Warunek stosowalności wzoru (III.67) sprowadza się do następujących nierówności :

$$B + \frac{q}{2}(1-\Gamma) < H < \sqrt{n} + \frac{q}{2}(1-\Gamma) \quad . \tag{III.68}$$

Podobnie jak w omawianym powyżej przypadku niespełnienie nierówności (III.68) przesuwa położenie minimum energii swobodnej do punktu C lub odcinka AB.

Pozostaje jeszcze znaleźć najmniejszą wartość funkcji $\Delta F^{1}_{kryst,def}$ wewnątrz odcinka AB, na którym :

$$R = \sqrt{n}\,S - \frac{\sqrt{n} - H}{\Gamma} \quad . \tag{III.69}$$

Po wstawieniu związku (III.69) do wyrażenia (III.57) mamy :

$$\frac{\Delta F_{AB}}{\frac{3}{2}kT} = \frac{(\frac{\sqrt{n} - H}{\Gamma})^2}{S} + (n + \mu)S + \ln S - \sqrt{n}\,\frac{\sqrt{n} - H}{\Gamma} + C' .$$

$$C' = C_{|q=0} \quad . \tag{III.70}$$

Powyższe wyrażenie ma postać analogiczną do postaci wyrażenia określającego zmianę energii swobodnej dla punktów odcinka CD (III.59). Wystarczy zauważyć odpowiedniość :

$$H/\Gamma - B \leftrightarrow (\sqrt{n} - H)/\Gamma \quad , \quad \mu \leftrightarrow n + \mu \quad ,$$

$$C \leftrightarrow -2\sqrt{n}\,\frac{\sqrt{n} - H}{\Gamma} + C' \quad . \tag{III.71}$$

http://rcin.org.pl

Możemy przez to wykorzystując uzyskane wyniki (III.63), (III.64) od razu napisać :

$$\frac{\Delta F^{*}_{AB}}{\frac{1}{2}kT} = \sqrt{1+4(n+\mu)\left[(\sqrt{n}-H)/\Gamma\right]^2} + \ln\frac{\sqrt{1+4(n+\mu)\left[(\sqrt{n}-H)/\Gamma\right]^2}-1}{2(n+\mu)} -$$

$$- 2\sqrt{n}\frac{\sqrt{n}-H}{\Gamma} + C' \quad , \qquad \text{(III.72)}$$

z warunkiem stosowalności tego wzoru -

$$\sqrt{n} - \sqrt{n+\mu+\Gamma} < H < \sqrt{n} - (1-\Gamma)\sqrt{n+\mu+\Gamma/(1-\Gamma)} \quad . \qquad \text{(III.73)}$$

Pierwsza z nierówności (III.73) spełniona jest tożsamościowo, gdyż $H > 0$. Przy niespełnieniu drugiej z nierówności najmniejszą wartość funkcji ΔF_{AB} otrzymujemy w punkcie A.Wyraża się ona wzorem:

$$\frac{\Delta F^{*}_{A}}{\frac{1}{2}kT} = \frac{(H - \Gamma\sqrt{n})^2}{\Gamma(1-\Gamma)} + \mu\frac{1-\Gamma}{\Gamma} + \ln\frac{1-\Gamma}{\Gamma} + C' \quad . \qquad \text{(III.74)}$$

Na początku tego paragrafu założyliśmy, że dyskutować będziemy własności stanu sieci odpowiadającego najmniejszej wartości energii swobodnej. Zgodnie z przeprowadzoną analizą jego energia wynosi :

$$\Delta F^{1*}_{krvst,def} = \min(\Delta F^{*}_{AB}, \Delta F^{*}_{AC}, \Delta F^{*}_{CD}) \quad , \qquad \text{(III.75)}$$

gdzie funkcja min(x, y, z) przyjmuje wartość równą najmniejszemu z argumentów.

http://rcin.org.pl

W przybliżeniu braku sprzężenia między krystalitami całkowita zmiana energii swobodnej w trakcie krystalizacji wielu łańcuchów jest sumą zmian wywołanych przez krystalizację każdego z łańcuchów z osobna. Możemy stąd zapisać :

$$\Delta F^{*}_{kryst,def} = \sum_{i=1}^{M'} \Delta F^{1*}_{kryst,def}(H_i) \quad . \tag{III.76}$$

Na mocy przytaczanych już argumentów sumowanie w (III.76) zastąpić można przez całkowanie po orientacjach początkowych łańcuchów. Otrzymujemy wówczas :

$$\Delta F^{*}_{kryst,def} = \frac{1}{4\pi} \int \Delta F^{1*}_{kryst,def}(H_i) d\underline{e} \quad , \tag{III.77}$$

gdzie dla rozważanego modelu sieci -

$$H = \frac{\sqrt{2}}{2} |\underline{\Lambda}\underline{e}| \quad , \quad |\underline{e}| = 1 \quad . \tag{III.78}$$

Całkowania powyższego nie można wykonać analitycznie.

Zajmiemy się teraz problemem zmiany naprężeń sieci wywołanej przez krystalizację. Użyjemy w tym celu procedury wprowadzonej w rozdziale II.

Różnica naprężeń głównych sieci wyraża się przez pochodną energii swobodnej względem tensora gradientu deformacji wzorem :

$$p_{33} - p_{11} = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial F}{\partial \underline{\Lambda}} \underline{\Lambda}^{T} \Big|_{33} - \frac{\partial F}{\partial \underline{\Lambda}} \underline{\Lambda}^{T} \Big|_{11} \right] \quad . \tag{III.79}$$

http://rcin.org.pl

Zmianę wielkości $p_{33} - p_{11}$ wywołaną przez krystalizację oznaczymy przez $\Delta(p^*_{33} - p^*_{11})$. Przedstawić ją można w postaci :

$$\Delta(p^*_{33} - p^*_{11}) = (p^*_{33} - p^*_{11}) - (p_{33} - p_{11})\Big|_{s=0} = \frac{1}{V}\frac{\partial \Delta F^*}{\partial \underset{\sim}{\Lambda}}\underset{\sim}{\Lambda}^T\Big|_{33-11} =$$

$$= \frac{M'}{V4\pi}\left[\frac{\partial}{\partial \underset{\sim}{\Lambda}}\int \Delta F^{1*}_{kryst,def}(\eta)\, d\underset{\sim}{e}\right]\underset{\sim}{\Lambda}^T\Big|_{33-11} \qquad \text{(III.80)}$$

Po odwróceniu kolejności operacji całkowania i różniczkowania obliczenie $\Delta(p^*_{33} - p^*_{11})$ sprowadza się w pierwszym rzędzie do znalezienia pochodnej $\frac{\partial \Delta F^{1*}_{kryst,def}}{\partial \underset{\sim}{\Lambda}}$.

Zmiana energii swobodnej przy krystalizacji pojedyńczego łańcucha $\Delta F^{1*}_{kryst,def}$ zależy od deformacji jedynie poprzez długość wektora $\underset{\sim}{H}$. Różniczkowanie względem $\underset{\sim}{\Lambda}$ wyrazić można następująco:

$$\frac{\partial \Delta F^{1*}_{kryst.def}}{\partial \underset{\sim}{\Lambda}} = \frac{\partial \Delta F^{1*}_{kryst,def}}{\partial H}\frac{\partial H}{\partial \underset{\sim}{\Lambda}} \qquad \text{(III.81)}$$

Jedną z występujących we wzorze (III.81) pochodnych można łatwo obliczyć. Mamy :

$$\frac{\partial u}{\partial \underset{\sim}{\Lambda}} = \frac{\sqrt{2}}{2}\frac{\partial}{\partial \underset{\sim}{\Lambda}}\sqrt{\underset{\sim}{e}\underset{\sim}{\Lambda}^T\underset{\sim}{\Lambda}\underset{\sim}{e}} = \frac{\sqrt{2}}{2}\underset{\sim}{\Lambda}\frac{\underset{\sim}{e}\otimes\underset{\sim}{e}}{\sqrt{\underset{\sim}{e}\underset{\sim}{\Lambda}^T\underset{\sim}{\Lambda}\underset{\sim}{e}}} \qquad \text{(III.82)}$$

Prowadzi to do następującej równości :

http://rcin.org.pl

$$\frac{\partial H}{\partial \underset{\sim}{\Lambda}^T}\Big|_{33} - \frac{\partial H}{\partial \underset{\sim}{\Lambda}^T}\Big|_{11} = \frac{\sqrt{2}}{2}\,\frac{\underset{\sim}{\Lambda e}\otimes\underset{\sim}{\Lambda e}}{\sqrt{\underset{\sim}{e}\underset{\sim}{\Lambda}^T\underset{\sim}{\Lambda}\underset{\sim}{e}}}\Big|_{33} - \frac{\sqrt{2}}{2}\,\frac{\underset{\sim}{\Lambda e}\otimes\underset{\sim}{\Lambda e}}{\sqrt{\underset{\sim}{e}\underset{\sim}{\Lambda}^T\underset{\sim}{\Lambda}\underset{\sim}{e}}}\Big|_{11} .$$

(III.33)

Różniczkowanie zmiany energii swobodnej $\Delta F^{1*}_{kryst,def}$ jest nieco bardziej kłopotliwe. Funkcja ta określona jest różnymi wzorami w zależności od wartości energii swobodnych ΔF^*_{AB}, ΔF^*_{AC}, ΔF^*_{CD}. Istnieją też wartości zmiennej H, w których pochodna zmiany energii swobodnej względem H nie istnieje. W punktach tych następuje zmiana morfologii krystalitów. Dla pozostałych argumentów , jak można sprawdzić żmudnym rachunkiem, poszukiwana pochodna wyraża się jednym z następujących wzorów :

$$\frac{\partial}{\partial H}\,\frac{\Delta F^*_{AB}}{\frac{1}{2}kT} = \begin{cases} \dfrac{1}{\Gamma}\left[\,2\sqrt{n} - \dfrac{\sqrt{1 + 4(n+\mu)\left[(\sqrt{n}-H)/\Gamma\right]^2} + 1}{(\sqrt{n} - H)/\Gamma}\,\right] + \dfrac{\partial c'}{\partial H} \\ \qquad \text{dla} \quad H < \sqrt{n} - (1-\Gamma)\sqrt{n + \mu + \Gamma/(1-\Gamma)} \\ \dfrac{1}{\Gamma}\left[\,2\sqrt{n} - 2\,\dfrac{\sqrt{n} - H}{\Gamma}\,\dfrac{\Gamma}{1-\Gamma}\,\right] + \dfrac{\partial c'}{\partial H} \\ \qquad \text{dla} \quad H > \sqrt{n} - (1-\Gamma)\sqrt{n + \mu + \Gamma/(1-\Gamma)} \end{cases}$$

(III.34)

lub gdy najmniejsza wartość energii swobodnej odpowiada punktowi

http://rcin.org.pl

z odcinka CD -

$$\frac{\partial \Delta F^{*}_{CD}}{\partial H^{3}_{z} kT} = \begin{cases} \dfrac{1}{\Gamma}\left[\dfrac{\sqrt{1+4\mu(H/\Gamma - B)^{2}}+1}{H/\Gamma - B} - q\right] + \dfrac{\partial C'}{\partial H} & \text{dla } B\Gamma + (1-\Gamma)\sqrt{\mu + \Gamma/(1-\Gamma)} < H \text{ i} \\ & H < B\Gamma + (1-\Gamma B/\sqrt{n})\sqrt{\mu + \Gamma/(1-\Gamma B/\sqrt{n})} \\ \dfrac{1}{\Gamma}\left[2\left(\dfrac{H}{\Gamma} - B\right)\dfrac{\Gamma}{1-\Gamma} - q\right] + \dfrac{\partial C'}{\partial H} & \text{dla } H \leq B\Gamma + (1-\Gamma)\sqrt{\mu + \Gamma/(1-\Gamma)} \end{cases} \qquad \text{(III.85)}$$

zaś dla minimum z odcinka AC -

$$\frac{\partial \Delta F^{*}_{AC}}{\partial H^{3}_{z} kT} = \begin{cases} \dfrac{\partial C}{\partial H} & \text{dla } \Gamma B + q(1-\Gamma)/2 < H < \Gamma\sqrt{n} + q(1-\Gamma)/2 \\ \dfrac{1}{\Gamma}\left[2\left(\dfrac{H}{\Gamma} - B\right)\dfrac{\Gamma}{1-\Gamma} - q\right] + \dfrac{\partial C}{\partial H} & \text{dla } H < B\Gamma + q(1-\Gamma)/2 \end{cases} \qquad \text{(III.86)}$$

W powyższych wzorach wykorzystano następujące oznaczenia :

http://rcin.org.pl

$$\frac{\partial C}{\partial H} = -\frac{2H}{\Gamma} + \frac{q}{\Gamma} \quad , \quad \frac{\partial C'}{\partial H} = -\frac{2H}{\Gamma} \quad . \tag{III.87}$$

Zmianę naprężenia sieci wywołaną przez krystalizację $\Delta(p^*_{33} - p^*_{11})$ obliczono wykonując numeryczne całkowanie zgodnie ze wzorem:

$$\Delta(p^*_{33} - p^*_{11}) = \frac{M'}{4\pi V}\left[\int \frac{\partial}{\partial H} \min(\Delta F^*_{AB}, \Delta F^*_{CD}, \Delta F^*_{AC}) \frac{\partial H}{\partial \underset{\sim}{\Lambda}} \underset{\sim}{\Lambda}^T \, d\underset{\sim}{e}\right]_{33-11} \tag{III.88}$$

Funkcja min(x, y, z) przyjmuje wartość równą najmniejszemu ze swoich argumentów. Indeksy za nawiasem kwadratowym w (III.88) odpowiadają różnicy składowych tensora otrzymanego w wyniku całkowania.

Dyskusja numerycznych obliczeń energii swobodnej i różnicy naprężeń głównych przeprowadzona zostanie w następnym rozdziale.

http://rcin.org.pl

Rozdział IV

Wyniki obliczeń numerycznych

IV.1 Szybka deformacja sieci częściowo krystalicznej

Zgodnie z przytoczonymi w rozdziale III rozważaniami jeśli deformacja oraz obserwacja sieci częściowo krystalicznej zachodzą w czasie krótszym od czasu potrzebnego do przebudowy struktury krystalicznej sieci, założyć można, że deformacja nie wpływa na wymiary krystalitów. Stan idealnie regularnej, nieskończonej sieci o łańcuchach równej długości opisać można wówczas podając :

- stosunek deformacji λ,
- ilość częściowo krystalicznych łańcuchów M',
- stopień krystaliczności łańcuchów $s \in (0,1>$,
- zredukowaną długość krystalitów $R \in (0, s\sqrt{n}>$.

W przypadku gdy wzrost krystalitów jest liniowy wielkości s, R są w prosty sposób zależne od siebie -

$$R = sR_{max} \quad , \quad R_{max} \in (0, \sqrt{n}> \quad . \tag{IV.1}$$

http://rcin.org.pl

Zmiany energii swobodnej oraz naprężeń jakie powstają, gdy zamiast sieci amorficznej deformacji ulega sieć częściowo krystaliczna określone zostały wzorami (III.39), (III.44). W dalszym ciągu interesować nas będą jedynie efekty związane z deformacją sieci. Nieistotne są więc niezależne od deformacji składniki zmiany energii swobodnej.

Zwróćmy uwagę, że poprawka wnoszona do energii swobodnej deformacji amorficznej sieci przez częściową krystalizację $\delta F_{def,kryst}$ jest proporcjonalna do ilości krystalizujących łańcuchów M'. Parametr ten wpływa przez to jedynie na skalowanie energii swobodnej. Z tego względu wygodnie jest podawać wyniki obliczeń w odniesieniu do pojedyńczego krystalizującego łańcucha.

Na mocy przytoczonych argumentów jako niezależnych zmiennych w obliczeniach używać będziemy wielkości s, λ, R_{max}. Tylko one mają wpływ na jakościowy charakter zachowania się sieci częściowo krystalicznej w trakcie deformacji.

Obliczenia numeryczne przeprowadzono dla idealnie regularnej sieci czterofunkcyjnej. Równoważne jest to z przyjęciem dla każdego z łańcuchów wartości parametru $\Gamma = 1/2$. W tym przypadku wartościom $R_{max} < \sqrt{2}/2$ odpowiadają krystality, których maksymalna długość jest mniejsza od odległości między końcami łańcucha w amorficznej, niezdeformowanej sieci. Powstawanie tego typu krystalitów związane jest ze zmniejszaniem się odległości między węzłami krystalizujących łańcuchów w stanie niezdeformowanym. Dla $R_{max} > \sqrt{2}/2$ mamy do czynienia z odwrotnym procesem. Wielkość parametru R_{max} zależy od dwóch czynników :

- morfologii krystalitów,
- długości konturowej łańcuchów.

Jeśli krystalizujący łańcuch fałduje się w kierunku prostopadłym

http://rcin.org.pl

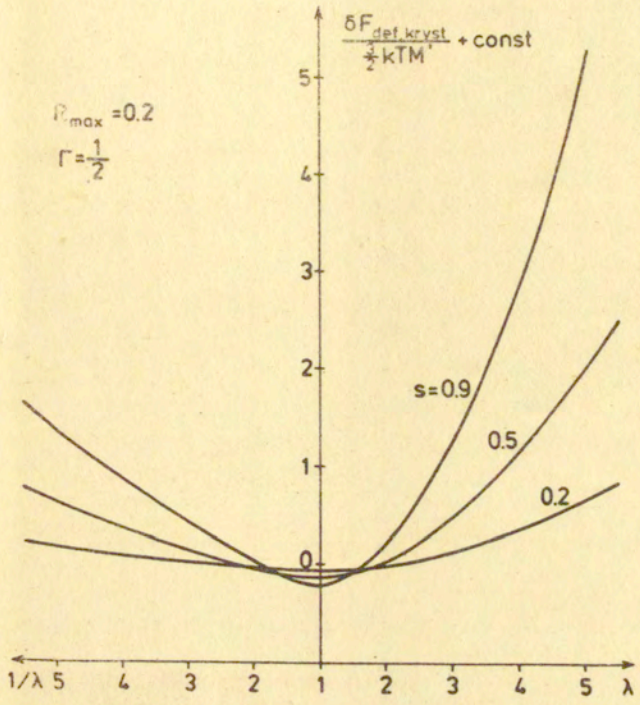
do wektora koniec-koniec to, im większa jest długość sfałdowania tym mniejsza jest wartość R_{max} . Ten sam efekt uzyskać można zmniejszając długość konturową łańcuchów. Parametr R_{max} nie określa więc jednoznacznie morfologii.

Wyniki obliczeń numerycznych energii swobodnej $\delta F_{def,kryst}$ i naprężenia $\delta(p_{33} - p_{11})_{def,krys}$ w zależności od stopnia deformacji, dla różnych wartości stopni krystaliczności przedstawione są na rysunkach (IV.1-6). Wyraźne są różnice w zachowaniu się sieci w zależności od wartości parametru R_{max}.

Dla wartości R_{max} mniejszych od $\sqrt{2}/2$, co odpowiada krystalitom sfałdowanym o małej odległości koniec-koniec (małej w porównaniu z odległością między końcami łańcucha w niezdeformowanej sieci), poprawka do energii swobodnej deformacji wynikająca z częściowej krystaliczności sieci, $\delta F_{def,kryst}$ zwiększa się ze wzrostem deformacji, tak dla rozciągania jak i ściskania (patrz rys.IV.1). Jest to zrozumiałe jeśli uwzględnimy fakt, że podczas izochorycznego ściskania część łańcuchów sieci ulega rozciąganiu i średnia odległość między węzłami zwiększa się. Istnienie krystalitów scharakteryzowanych przez $R_{max} < \sqrt{2}/2$ powoduje zmniejszanie się tej odległości (w porównaniu z siecią amorficzną). Deformacja wywołuje więc przeciwny efekt niż krystalizacja. Im większy jest stopień krystaliczności, tym szybciej wzrasta energia swobodna $\delta F_{def,kryst}$ w funkcji stopnia deformacji.

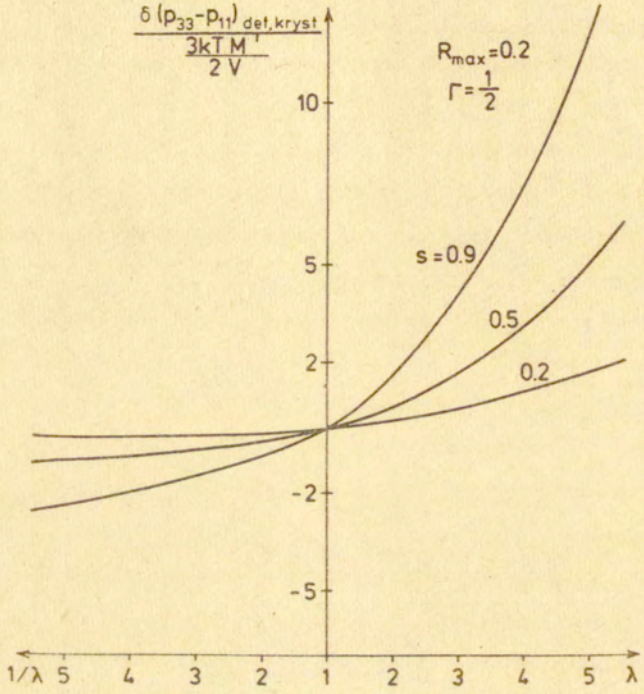
Powyższą analizę podsumować można stwierdzeniem, że w przypadku sieci o krystalitach, dla których wartość parametru R_{max} jest mniejsza od $\sqrt{2}/2$ deformacja sieci zmniejsza termodynamiczną stabilność krystalitów. Proces ten następuje tym silniej, im większy jest stopień krystaliczności łańcuchów sieci.

http://rcin.org.pl



Rys.IV.1 Zależna od deformacji część porawki do energii swobodnej deformacji, wynikającej z częściowej krystaliczności sieci $\delta F_{def,kryst}$ w funkcji stopnia deformacji λ dla wybranych wartości stopnia krystaliczności s krystalizujących łańcuchów (s=0,2 , s=0,5 , s=0,9).Poprawkę podano w odniesieniu do jednego krystalizującego łańcucha. Morfologię krystalitów charakteryzuje wartość parametru P_{max}=0,2.

http://rcin.org.pl



Rys.IV.2 Poprawka do różnicy naprężeń głównych sieci $p_{33}-p_{11}$ wynikająca z częściowej krystaliczności sieci, $\delta(p_{33}-p_{11})_{def,kryst}$, w funkcji stopnia deformacji λ dla wybranych wartości stopnia krystaliczności krystalizujących łańcuchów s (s=0,2 , s=0,5 , s=0,9). Wartości poprawki podano w odniesieniu do jednego łańcucha. Wyniki dla krystalitów scharakteryzowanych przez wartości parametru $R_{max}=0,2$.

http://rcin.org.pl

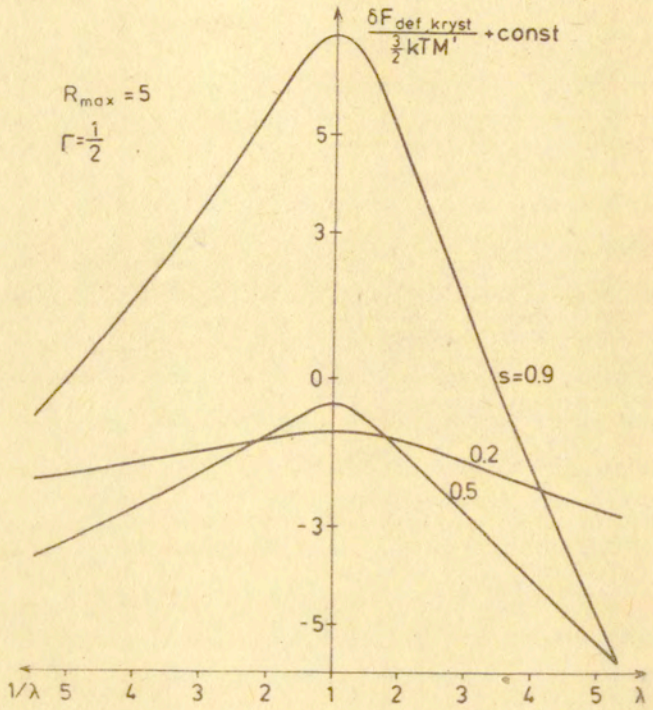
Zgodnie z wynikami przedstawionymi na rysunku (IV.2) dla rozważanego typu krystalitów $R_{max}<\sqrt{2}/2$ wartość bezwzględna poprawki do naprężenia sieci wynikającej z jej częściowej krystaliczności $\delta(p_{33} - p_{11})_{def,kryst}$ rośnie ze wzrostem deformacji. Poprawka ta jest dodatnia dla rozciągania ; ujemna dla ściskania. Taki sam znak ma naprężenie $p_{33} - p_{11}$ w całkowicie amorficznej sieci. Częściowa krystalizacja sieci prowadzi więc w tym wypadku do zwiększenia wartości bezwzględnej naprężenia - następuje usztywnienie sieci. Efekt ten jest tym większy im wyższy jest stopień krystaliczności łańcuchów sieci.

Zachowanie się sieci o krystalitach scharakteryzowanych przez wartości parametru R_{max} dużo większe od $\sqrt{2}/2$ jest w analizowanym zakresie deformacji przeciwne niż w przypadku opisanym powyżej ($R_{max}<\sqrt{2}/2$). Energia swobodna $\delta F_{def,kryst}$ maleje ze wzrostem deformacji (patrz rysunek IV.3). Naprężenie $\delta(p_{33} - p_{11})_{def,kryst}$ jest dodatnie dla ściskania ; ujemne dla rozciągania, co powoduje zmniejszanie naprężeń w porównaniu z siecią amorficzną (patrz rysunek IV.4). Następuje "relaksacja" naprężeń. Efekty te są wzmacniane przy zwiększeniu stopnia krystaliczności łańcuchów sieci.

Przeciwstawne reakcje sieci w przypadkach $R_{max}<\sqrt{2}/2$ oraz $R_{max}>>\sqrt{2}/2$ mają jasne wytłumaczenie. Powstawanie w sieci krystalitów o $R_{max}<\sqrt{2}/2$ wiąże się ze zmniejszaniem odległości między końcami krystalizujących łańcuchów. Krystality o $R_{max}>>\sqrt{2}/2$ powodują zwiększanie tej odległości.

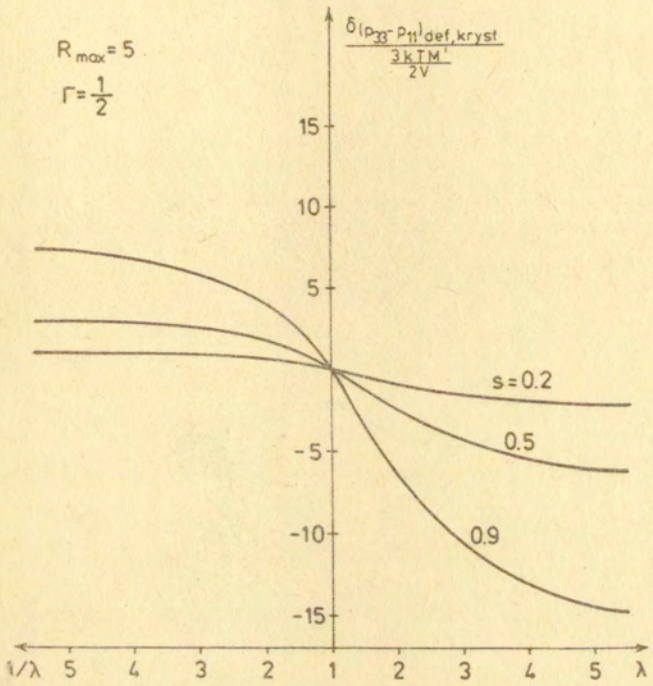
Szczególnie interesujący jest przypadek, w którym wartość parametru R_{max} jest niewiele większa od $\sqrt{2}/2$ (patrz rysunki IV.5-6). Poprawka do energii swobodnej deformacji sieci, wynikająca z jej częściowej krystaliczności, $\delta F_{def,kryst}$ nie jest jak poprzednio

http://rcin.org.pl



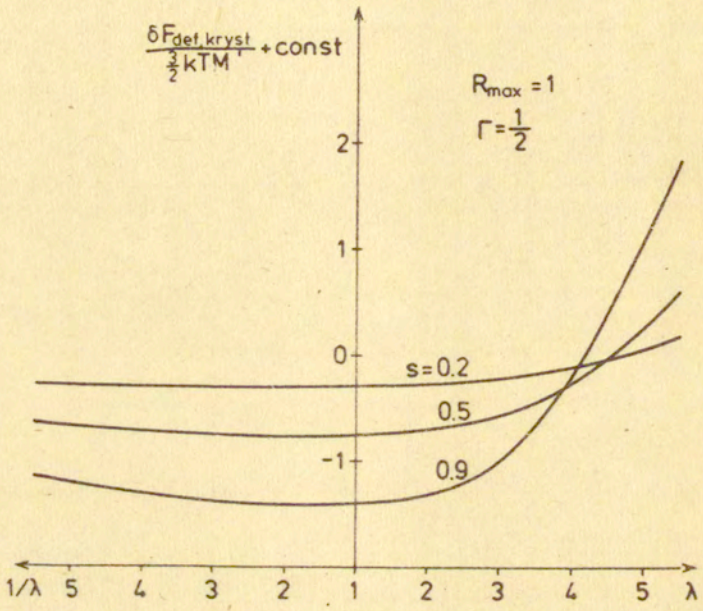
Rys.IV.3 Zależna od deformacji część poprawki do energii swobodnej deformacji, wynikającej z częściowej krystaliczności sieci $\delta F_{def,kryst}$ w funkcji stopnia deformacji λ dla wybranych wartości stopnia krystaliczności s krystalizujących łańcuchów. Wartości poprawki podano w odniesieniu do jednego, krystalizującego łańcucha. Wyniki dla krystalitów scharakteryzowanych przez wartość parametru $R_{max}=5$, stopień krystaliczności s=0,2 , s=0,5 , s=0,9 .

http://rcin.org.pl



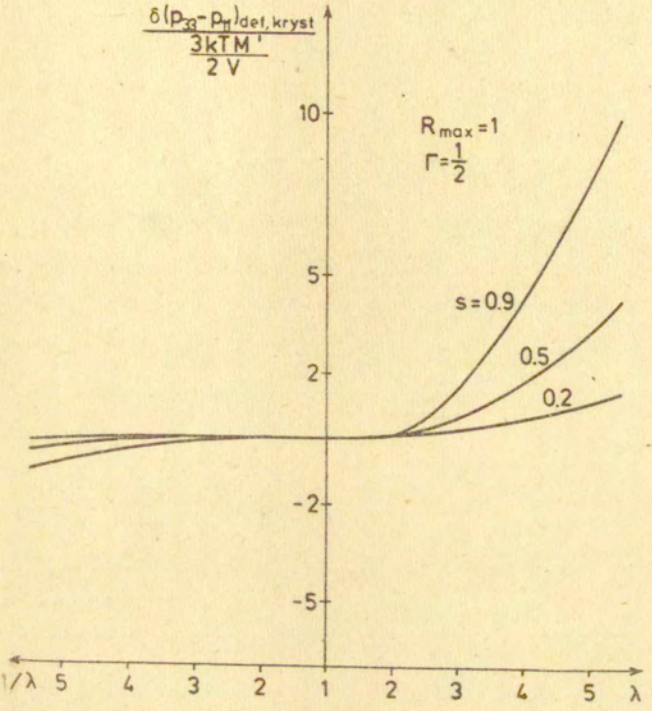
Rys.IV.4 Poprawka do różnicy naprężeń głównych sieci $p_{33}-p_{11}$ wynikająca z częściowej krystaliczności sieci, $\delta(p_{33}-p_{11})_{def,kryst}$, w funkcji stopnia deformacji λ dla wybranych wartości stopnia krystaliczności s krystalizujących łańcuchów (s=0,2 , s=0,5 , s=0,9). Wartości poprawki podano w odniesieniu do jednego krystalizującego łańcucha. Wyniki dla krystalitów scharakteryzowanych przez wartość parametru $R_{max}=5$.

http://rcin.org.pl



Rys.IV.5 Zależna od deformacji część poprawki do energii swobodnej deformacji, wynikającej z częściowej krystaliczności sieci $\delta F_{def,kryst}$ w funkcji stopnia deformacji λ dla wybranych wartości stopnia krystaliczności s krystalizujących łańcuchów (s=0,2 , s=0,5 , s=0,9). Wartości poprawki podano w odniesieniu do jednego krystalizującego łańcucha. Wyniki dla krystalitów scharakteryzowanych przez wartości parametru $R_{max}=1$.

http://rcin.org.pl



Rys.IV.6 Poprawka do różnicy naprężeń głównych sieci $p_{33}-p_{11}$ wynikająca z częściowej krystaliczności sieci, $\delta(p_{33}-p_{11})_{def,kryst}$, w funkcji stopnia deformacji λ dla wybranych wartości stopnia krystaliczności s krystalizujących łańcuchów (s=0,2 , s=0,5 , s=0,9). Wartości poprawki podano w odniesieniu do jednego krystalizującego łańcucha. Wyniki dla krystalitów scharakteryzowanych przez wartość parametru $R_{max}=1$.

http://rcin.org.pl

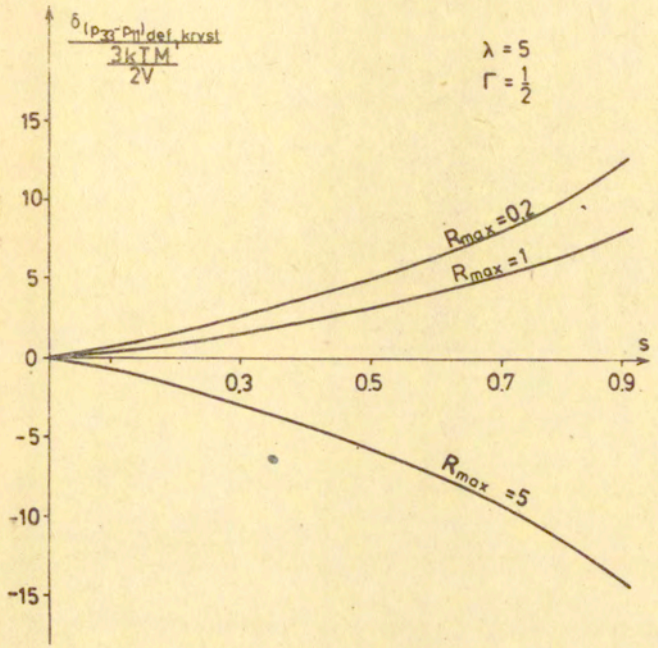
monotoniczną funkcją stopnia deformacji. Dla małych defomacji $\delta F_{def,kryst}$ maleje ze wzrostem stopnia deformacji, zaś powyżej pewnego krytycznego stopnia deformacji - rośnie (rys.IV.5). Wynikająca z krystalizacji poprawka do naprężenia $\delta(p_{33} - p_{11})_{def,kr.}$ dla małych deformacji nieznacznie zmniejsza w porównaniu z siecią amorficzną naprężenie $p_{33} - p_{11}$; dla dużych deformacji - zwiększa je. Tak więc reakcja sieci w zależności od rozważanego z zakresu deformacji jakościowo odpowiada przypadkom $R_{max} >> \sqrt{2}/2$ lub $R_{max} < \sqrt{2}/2$.

Wytłumaczenie występujących w zachowaniu sieci zmian jest następujące. Dla małych deformacji powstawanie krystalitów omawianego typu zwiększa odległość między końcami krystalizujących łańcuchów. Gdy stopień deformacji przekracza wartość krytyczną następuje przeciwne zjawisko - krystalizacja powoduje zbliżanie się końców krystalizujących łańcuchów. Te same zmiany zaobserwować można również dla większych wartości R_{max} . W tym wypadku wartości krytycznego stopnia deformacji wykraczają poza analizowany zakres stopni deformacji.

Omówione różnice w reakcjach sieci na deformację ilustrują dodatkowo rysunki IV.7-8. Przedstawiono na nich zależność dodatkowego naprężenia wywołanego przez krystalizację $\delta(p_{33} - p_{11})$ w funkcji stopnia krystaliczności dla różnych wartości parametru R_{max} oraz stopni deformacji.

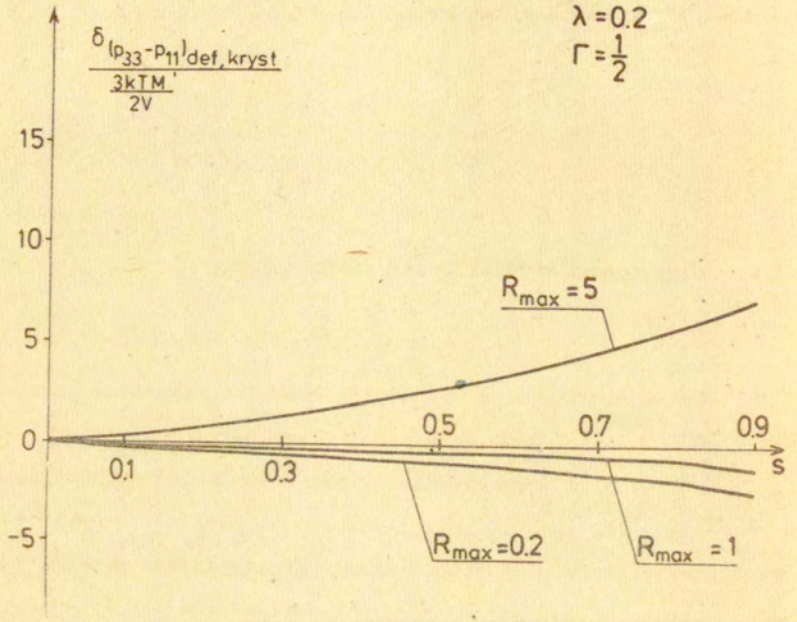
Na zakończenie omówienia uzyskanych wyników podkreślmy raz jeszcze, że obliczenia numeryczne uwzględniały jedynie zależną od deformacji część energii swobodnej. Fizyczny sens ma przez to porównywanie energii swobodnych odpowiadających tym samym parametrom R_{max}, s , lecz różnym deformacjom. Przytoczone rezultaty nie poz-

http://rcin.org.pl



Rys.IV.7 Poprawka do różnicy naprężeń głównych sieci $p_{33}- p_{11}$ wynikająca z częściowej krystaliczności sieci, $\delta(p_{33}- p_{11})_{def,kryst}$, w funkcji stopnia krystaliczności s krystalizujących łańcuchów dla wartości stosunku deformacji $\lambda=5$ oraz wartości parametru $R_{max}=0,2$, 1 , 5. Wartości poprawki podano w odniesieniu do jednego krystalizującego łańcucha.

http://rcin.org.pl



Rys.IV.8 Poprawka do różnicy naprężeń głównych sieci $p_{33} - p_{11}$ wynikająca z częściowej krystaliczności sieci, $\delta(p_{33} - p_{11})_{def,kryst}$, w funkcji stopnia krystaliczności s krystalizujących łańcuchów dla wartości stopnia deformacji $\lambda = 0,2$ oraz wybranych wartości parametru R_{max} ($R_{max}=0,2$, $R_{max}= 1$, $R_{max}= 5$).

http://rcin.org.pl

walają stwierdzić, która z morfologii krystalitów oraz jaki stopień krystaliczności łańcuchów są najbardziej prawdopodobne z termodynamicznego punktu widzenia. W pełni poprawne są natomiast obliczenia dodatkowego naprężenia. Można je wzajemnie porównywać niezależnie od wartości stosowanych parametrów s, R_{max} .

IV.2 Równowagowa krystalizacja zdeformowanej sieci

Do numerycznych obliczeń energii swobodnej, naprężeń oraz stopnia krystaliczności łańcuchów sieci w stanie równowagii przy zadanej deformacji i temperaturze wykorzystano wzory wyprowadzone w rozdziale III. Stopnie krystaliczności i rozmiary krystalitów wyznaczone zostały w oparciu o zasadę minimalizacji energii swobodnej układu. Stąd też jedynymi parametrami charakteryzującymi stan układu są stopień deformacji λ i temperatura krystalizacji T. Podobnie jak w poprzednim paragrafie rezultaty obliczeń wyrażać będziemy w odniesieniu do pojedyńczego, krystalizującego łańcucha. Nie można jednak w tym wypadku pomijać niezależnych od deformacji składników zmiany energii swobodnej - w szczególności zmiany energii swobodnej odpowiadającej krystalizacji nieusieciowanych łańcuchów swobodnych. Uwzględnienie tego składnika wiąże się z koniecznością określenia parametrów μ i q (patrz wzory III.49, III.52).

http://rcin.org.pl

Wielkość parametrów μ, q zależna jest od rodzaju rozważanego polimeru tj. od :

- długości segmentu statystycznego, a_s ,
- liczby segmentów statystycznych w każdym z łańcuchów sieci $n = 1/a_s$,
- grubości sfałdowań w powstających krystalitach, b,
- energii koniecznej do utworzenia sfałdowania, q,
- temperatury topnienia nieskończonego, doskonałego kryształu, T_m^0 ,
- entalpii topnienia jednostki objętości doskonałego, nieskończonego kryształu, Δh,
- maksymalnej objętości krystalitu powstającego z pojedyńczego łańcucha, v.

Obliczenia przeprowadzono szacując wymienione wielkości zgodnie z danymi literaturowymi dla polietylenu. Przyjęto, że :

$\Delta h = 3 \cdot 10^9$ erg/cm³ [4] , $T_m^0 = 414{,}8$ K [14] ,

$b = 5 \cdot 10^{-8}$cm [4] , $a_s = 1{,}5 \cdot 10^{-8}$cm [14] ,

$v = b^2 l = 2{,}5 \cdot 10^{-15}\, n$ cm³ [4] , $q = 4{,}5 \cdot 10^{-13}$ erg [4].

Liczbę segmentów statystycznych łańcuchów sieci traktowano jako zmienny parametr o wartościach n = 20,100,500,1000.

Konieczne było również określenie struktury sieci. Przedstawione dalej rezultaty obliczeń odnoszą się do regularnej, nieskończonej sieci o czterofunkcyjnych węzłach i łańcuchach równej długości konturowej. Wyznacza to wartość parametru Γ równą 1/2.

Kluczowym punktem obliczeń numerycznych jest całkowanie zmiany energii swobodnej, naprężeń oraz stopnia krystaliczności po orientacjach łańcuchów niezdeformowanej, całkowicie amorficznej sieci. Orientację wektora koniec-koniec, h, pojedyńczego łańcucha można

http://rcin.org.pl

scharakteryzować podając dwa kąty w sferycznym układzie współrzędnych. Przyjęto, że oś deformacji pokrywa się z osią OZ układu kartezjańskiego XYZ. Stąd kąt θ jest kątem między wektorem koniec-koniec łańcucha w stanie początkowym a osią deformacji. Jak łatwo zauważyć energia swobodna oraz równowagowy stopień krystaliczności zależą tylko od tego kąta. Uśrednianie po kącie azymutalnym ϕ jest przez to trywialne. Całkowanie po kącie θ trzeba wykonać numerycznie. Również w przypadku naprężeń całkowanie po kącie ϕ wykonać można szczególnie łatwo. Jedyny zależny od tego kąta czynnik funkcji podcałkowej, $\frac{\partial H}{\partial \underset{\sim}{\Lambda}} \underset{\sim}{\Lambda}^T$, jest prostą funkcją ϕ, której uśrednienie nie sprawia kłopotu.

Każdy z łańcuchów sieci krystalizować może w dwóch zasadniczo różnych formach tj. w postaci sfałdowanej lub w pełni wyprostowanej. Zgodnie z przyjętym założeniem w rozważanym modelu wybierany jest zawsze typ morfologii odpowiadający mniejszej energii swobodnej. Interesujące wydaje się porównanie własności krystalitów o różnych postaciach. Z tego względu oprócz obliczeń zgodnych z omówioną zasadą minimum energii swobodnej dokonano również obliczeń dla przypadku, w którym wszystkie krystality miały ustaloną morfologię typu w pełni wyprostowanych łańcuchów. Pozwala to prześledzić proces zmian formy powstających krystalitów w stanie równowagi w zależności od deformacji i temperatury krystalizacji. Różnice rezultatów otrzymywanych przy zastosowaniu minimalizacji uwzględniającej wszystkie możliwe morfologie krystalitów oraz minimalizacji wymiarów krystalitów o w pełni wyprostowanych łańcuchach świadczą o powstawaniu krystalitów ze sfałdowanymi łańcuchami. Brak powyższych różnic wskazuje, że krystality mają postać w pełni wyprostowanych łańcuchów.

http://rcin.org.pl

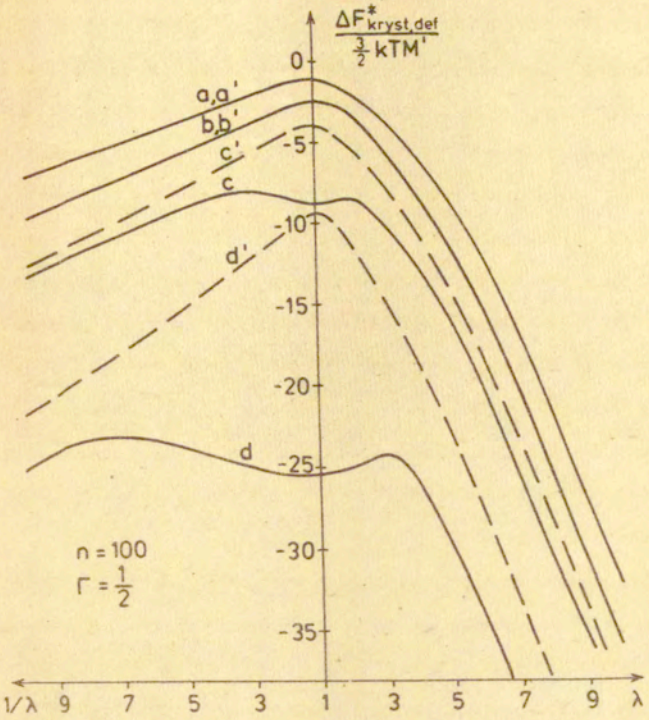
Na wykresach (IV.9-13) przedstawione są wyniki obliczeń dla sieci o łańcuchach liczących 100 segmentów statystycznych. Są to zależności zmiany energii swobodnej $\Delta F^*_{kryst,def}$ (rys.IV.9), średniego stopnia krystaliczności krystalizujących łańcuchów $\langle s^* \rangle$ (rys.IV.10) oraz zmiany naprężenia $\Delta(p^*_{33} - p^*_{11})_{kryst,def}$ od stopnia deformacji λ i temperatury krystalizacji T. Zakres rozważanych deformacji dobrany został tak, by nie występowało pełne rozciąganie łańcuchów. Jak łatwo pokazać dla łańcuchów sieci o współczynniku kontrakcji łańcuchów równym 1/2 krytyczna wartość stopnia deformacji wynosi $\sqrt{2n}$.

Rezultaty obliczeń wskazują, że zachowanie się sieci w trakcie krystalizacji może być zasadniczo różne w zależności od przyłożonej deformacji i temperatury krystalizacji.

Dla małych przechłodzeń wzrost deformacji (zarówno rozciągania jak i ściskania) pociąga za sobą zmniejszanie się zmiany energii swobodnej $\Delta F^*_{kryst,def}$ (rys.IV.9, krzywe a,b). Mamy wówczas do czynienia z klasycznym typem krystalizacji wymuszonej przez deformację [5]. Tworzące się krystality mają głównie postać w pełni wyprostowanych łańcuchów (krzywe a, a'oraz b, b' na rysunku IV.10 pokrywają się). Sredni stopień krystaliczności krystalizujących łańcuchów $\langle s^* \rangle$ monotonicznie wzrasta z deformacją (rys.IV.10, krzywe a,b). Powstające dodatkowe naprężenie $\Delta(p^*_{33} - p^*_{11})_{kryst,def}$ ma przeciwny znak w stosunku do naprężenia związanego z deformacją amorficznej próbki - następuje "relaksacja" naprężeń (rys.IV.11 krzywe a,b). Przewidywania te są jakościowo zgodne z wynikami innych autorów oraz danymi doświadczalnymi.

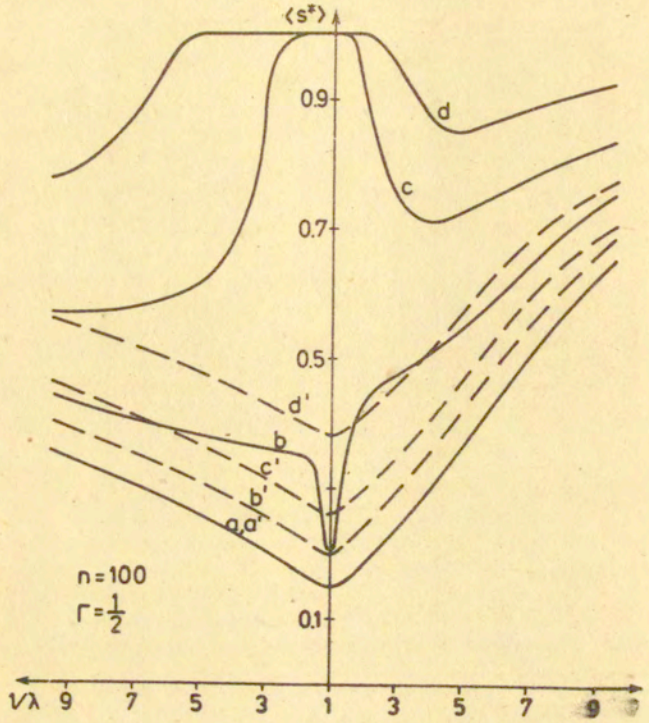
W miarę obniżania temperatury krystalizacji zachowanie sieci zmienia się. Zmiana energii swobodnej $\Delta F^*_{kryst,def}$ dla małych defor-

http://rcin.org.pl



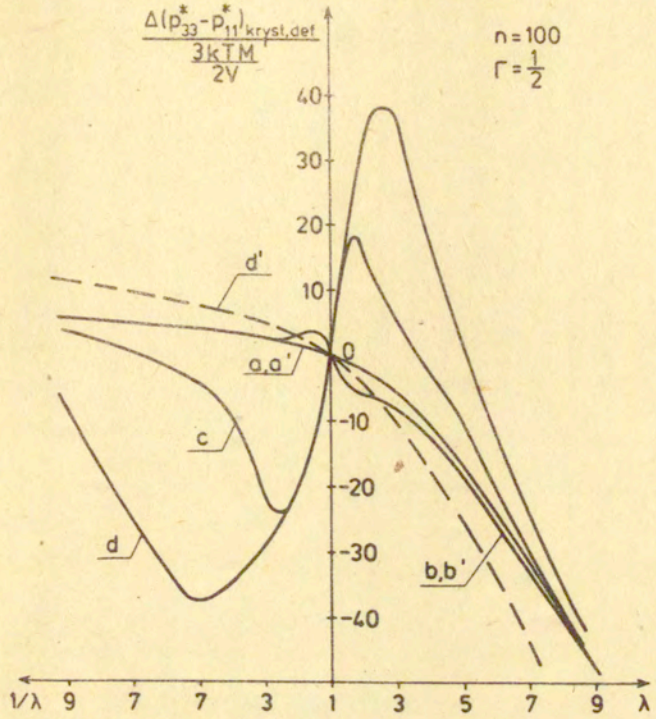
Rys.IV.9 Zmiana energii swobodnej powstała wskutek równowagowej krystalizacji sieci zdeformowanej, $\Delta F^{*}_{kryst,def}$, w funkcji stopnia deformacji λ dla wybranych wartości przechłodzenia $\Delta T = T^{\circ}_{m} - T$ (krzywe a,a'- ΔT = 1 K , krzywe b,b'- ΔT = 20 K , krzywe c,c'- ΔT = 40 K , krzywe d,d'- ΔT = 80 K). Wartości zmiany energii swobodnej podano w odniesieniu do jednego krystalizującego łańcucha. Liniami przerywanymi (krzywe a',b',c',d') zaznaczono zależności otrzymane dla ustalonej morfologii krystalitów - typu w pełni wyprostowanych łańcuchów.

http://rcin.org.pl



Rys.IV.10 Zależność średniego, równowagowego stopnia krystaliczności krystalizującego łańcucha sieci , $\langle s^* \rangle$, w funkcji stopnia deformacji dla wybranych wartości przechłodzenia $\Delta T = T_m^0 - T$ (krzywe a,a' - ΔT = 1 K , krzywe b,b' - ΔT = 20 K, krzywe c,c' - ΔT = 40 K, krzywe d,d'- ΔT = 80 K) Liniami przerywanymi (krzywe a',b',c',d')zaznaczono zależności otrzymane dla ustalonej morfologii krystalitów - typu w pełni wyprostowanych łańcuchów.

http://rcin.org.pl



Rys.IV.11 Zmiana różnicy naprężeń głównych sieci p_{33} - p_{11} powstała wskutek równowagowej krystalizacji sieci zdeformowanej, $\Delta(p^*_{33} - p^*_{11})_{kryst,def}$ w funkcji stopnia deformacji λ dla wybranych wartości przechłodzenia $\Delta T = T^0_m - T$ (krzywe a,a' - ΔT = 1 K , krzywe b,b' - ΔT= 20 K, krzywe c,c' - ΔT = 40 K krzywe d,d' - ΔT = 80 K). Wartości zmiany podano w odniesieniu do jednego krystalizującego łańcucha. Linią przerywaną zaznaczono zależności otrzymane dla ustalonej morfologii krystalitów - typu w pełni wyprostowanych łańcuchów.

http://rcin.org.pl

macji początkowo rośnie z deformacją, po czym powyżej pewnego krytycznego stopnia deformacji - maleje (rys.IV.9 krzywe c,d). Towarzyszą temu zjawisku silne zmiany równowagowego, średniego stopnia krystaliczności krystalizujących łańcuchów. Dla dostatecznie dużych przechłodzeń średni stopień krystaliczności osiąga duże wartości, dalej szybko spada, osiąga minimum, po czym ostatecznie wzrasta z deformacją (rys.IV.10 krzywe c,d). Zmiana naprężenia wywołana przez krystalizację $\Delta(p^*_{33} - p^*_{11})_{kryst,def}$ przestaje być monotoniczną funkcją stopnia deformacji (rys.IV.11 krzywe c,d). Zmienia się również jej znak w pewnych zakresach deformacji. Stąd zamiast "relaksacji" naprężeń otrzymujemy ich wzrost.

Wszystkie wymienione powyżej efekty mają jedno źródło. Jest nim powstawanie krystalitów o sfałdowanych łańcuchach (potwierdzają ten fakt wyraźne odstępstwa między krzywymi c,d oraz c', d' przedstawionymi na rysunkach IV.9-11). Dla dużych przechłodzeń krystality o sfałdowanych łańcuchach stają się termodynamicznie bardziej stabilne od krystalitów o w pełni wyprostowanych łańcuchach. Zmiana morfologii powstających krystalitów nie następuje równocześnie dla wszystkich krystalizujących łańcuchów. Proces ten jest bowiem uzależnony od molekularnej deformacji łańcuchów. Łańcuchy zorientowane zgodnie z osią rozciągania ulegają przemianie najtrudniej tj. przy największych przechłodzeniach. Zmianę początkują łańcuchy zorientowane prostopadle do osi deformacji. Wyniki obliczeń odzwierciedlają stopniowy proces przemian. Nie obserwuje się nieciągłości podstawowych wielkości fizycznych ani ich pochodnych jak np. w teorii *Gaylorda* [14].

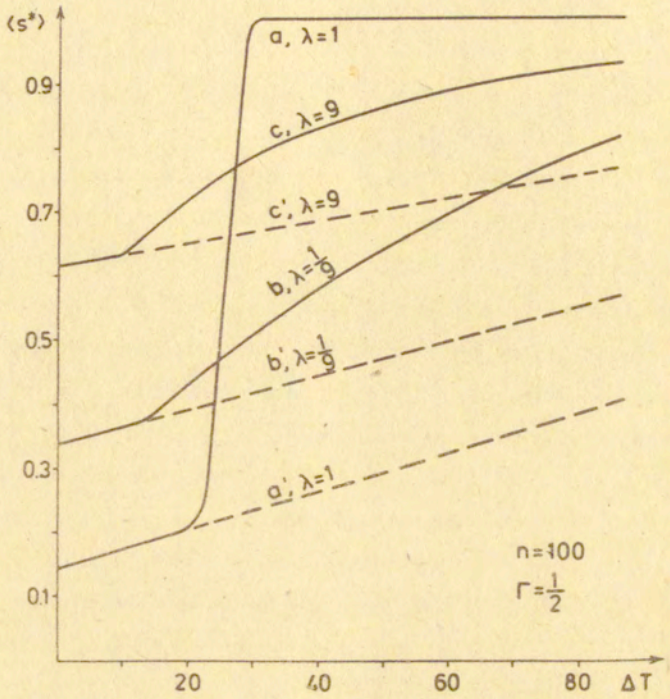
http://rcin.org.pl

Występowanie zmiany morfologii krystalitów szczególnie dobrze widoczne jest na wykresach ilustrujących zależność średniego, równowagowego stopnia krystaliczności krystalizujących łańcuchów, $\langle s^* \rangle$, oraz zmiany naprężenia sieci $\Delta(p^*_{33} - p^*_{11})_{kryst,def}$ w funkcji przechłodzenia (rysunki IV.12-13). Łatwo z ich pomocą zauważyć, że dla małych przechłodzeń tworzące się krystality mają postać w pełni wyprostowanych łańcuchów - krzywe a,b,c oraz a',b', c' pokrywają się w zakresie małych przechłodzeń (rys.IV.12-13). W pewnym zakresie dostatecznie niskich temperatur następuje szybki wzrost średniego, równowagowego stopnia krystaliczności. Wzrost ten łagodzony jest przez przyłożenie deformacji. Jest to efekt powstawania krystalitów o sfałdowanych łańcuchach na co wskazuje pojawienie się rozbieżności w przebiegu krzywych a,b,c oraz a',b', c' na rysunku IV.12. Również dodatkowe naprężenie sieci $\Delta(p^*_{33} - p^*_{11})$ zmienia charakter swojej zależności od przechłodzenia - w przypadku rozciągania z funkcji malejącej staje się rosnącą funkcją dla dostatecznie dużych przechłodzeń (rys.IV.13). Analogiczne zmiany występują także dla ściskania.

Tworzenie się krystalitów o różnych morfologiach w zależności od warunków krystalizacji obserwuje się doświadczalnie : [35-40]. Przedstawione przewidywania teoretyczne są w jakościowej zgodzie z otrzymywanymi wynikami eksperymentalnymi. Potwierdzenie ilościowej zgodności wymaga jednak szerszego materiału doświadczalnego.

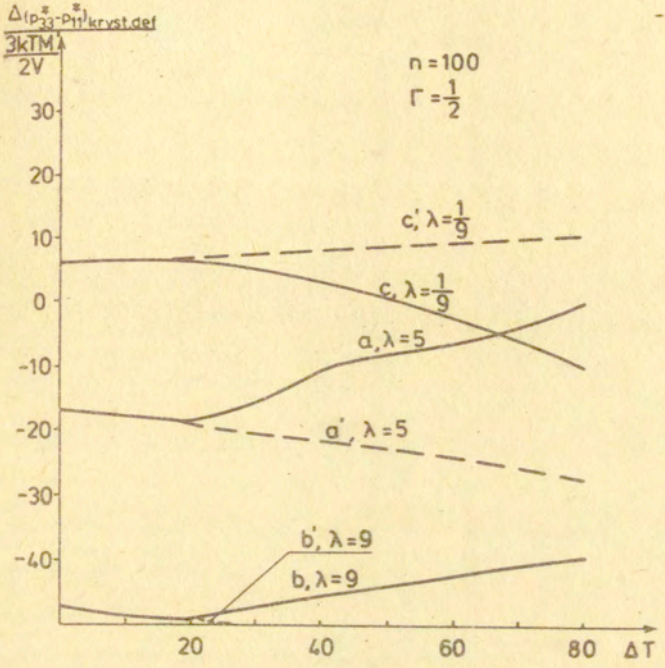
Zgodnie z przyjętymi założeniami długość konturową łańcuchów sieci traktowano jako zmienny parametr. Okazało się, że jego wielkość nie wpływa na jakościowy charakter wyników. Przewidywane zachowanie się sieci dla $n \neq 100$ jest podobne do omówionego przypadku $n = 100$. Występujące zmiany zanalizować można z pomocą wyk-

http://rcin.org.pl



Rys.IV.12 Zależność średniego, równowagowego stopnia krystaliczności krystalizującego łańcucha od przechłodzenia $\Delta T = T_m^0 - T$ dla wybranych wartości stopnia deformacji λ ($\lambda = 1$, $\lambda = 9$, $\lambda = 1/9$). Liniami przerywanymi zaznaczono zależności otrzymane dla ustalonej morfologii krystalitów - typu w pełni wyprostowanych łańcuchów.

http://rcin.org.pl



Rys.IV.13 Zmiana różnicy naprężeń głównych $p_{33}- p_{11}$ sieci powstała wskutek równowagowej krystalizacji sieci, $\Delta(p^*_{33}- p^*_{11})_{kryst,def}$ w funkcji przechłodzenia $\Delta T = T^0_m - T$, dla wybranych wartości stopni deformacji λ (λ=9 krzywe a,a' ; λ= 1/9 krzywe b,b'; λ=5 krzywe c,c'). Wartość zmiany podano w odniesieniu do jednego krystalizującego łańcucha. Liniami przerywanymi (krzywe a',b',c') zaznaczono zależności otrzymane dla ustalonej morfologii krystalitów - typu w pełni wyprostowanych łańcuchów.

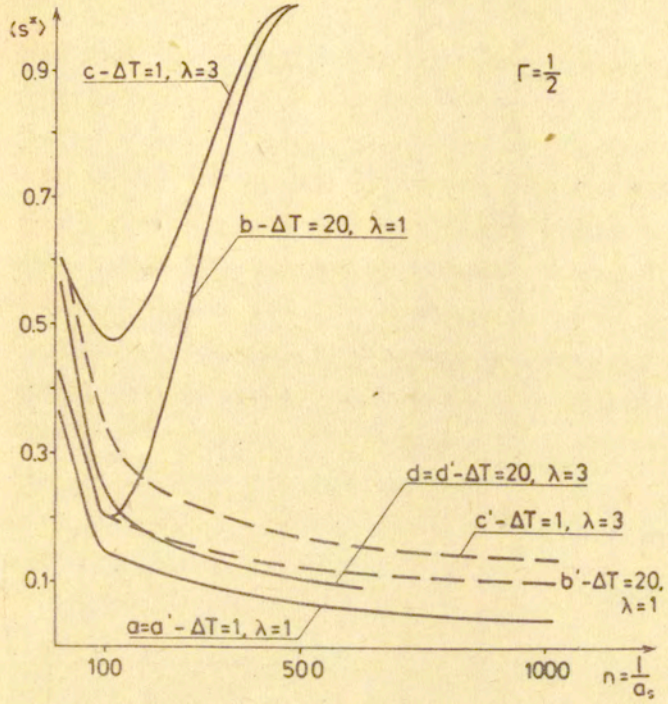
http://rcin.org.pl

resu (IV.14), przedstawiającego zależność średniego, równowagowego stopnia krystaliczności krystalizujących łańcuchów od długości konturowej łańcuchów modelowej sieci.

Dla małych przechłodzeń, przy braku deformacji, średni równowagowy stopień krystaliczności krystalizujących łańcuchów spada ze wzrostem długości konturowej łańcuchów (krzywa a rys.IV.14). Potwierdzeniem doświadczalnym tego faktu są rezultaty *Tunga i Buckleta* [13]. W miarę obniżania temperetury zależność średniego stopnia krystaliczności od długości konturowej łańcuchów przestaje być monotoniczna (krzywa b rys.IV.14). Pojawia się pojedyńcze minimum, którego położenie przesuwa się w stronę coraz mniejszych długości przy wzroście przechłodzenia. Istnienie tego minimum związane jest z powstawaniem krystalitów o sfałdowanych łańcuchach, czego dowodem są wyraźne różnice w przebiegu krzywych odpowiadających w pełni wyprostowanym i wszystkim możliwym morfologiom krystalitów (rys.IV.14).Tak więc znów zachowanie się krystalitów o krańcowo różnych morfologiach jest przeciwstawne. Równowagowy, średni stopień krystaliczności w przypadku krystalitów o w pełni wyprostowanych łańcuchach maleje ze wzrostem długości łańcuchów ; dla krystalitów o sfałdowanych łańcuchach - rośnie. Jest to intuicyjnie zrozumiałe. Im dłuższe są łańcuchy sieci, tym łatwiej je sfałdować niż wyprostować.

Jasny jest wpływ deformacji na przebieg omawianej zależności. Wzrost deformacji, przy ustalonej temperaturze krystalizacji, faworyzuje z termodynamicznego punktu widzenia strukturę o w pełni wyprostowanych łańcuchach. Efektem tego jest łagodzenie wzrostu średniego, równowagowego stopnia krystaliczności krystalizujących łańcuchów po przekroczeniu minimum (krzywa c rys.IV.14).

http://rcin.org.pl



Rys.IV.14 Średni równowagowy stopień krystaliczności krystalizującego łańcucha sieci $\langle s^* \rangle$ w funkcji długości konturowej łańcucha dla wybranych wartości parametrów określających warunki krystalizacji - stopnia deformacji λ, przechłodzenia ΔT. Krzywe a,a' - $\Delta T = 1$ K, $\lambda = 1$; krzywe b,b' - $\Delta T = 20$ K , $\lambda = 1$; krzywe c,c' - $\Delta T = 1$ K , $\lambda = 3$; krzywe d,d' - $\Delta T = 20$ K , $\lambda = 3$. Liniami przerywanymi zaznaczono zależności otrzymane dla ustalonej morfologii krystalitów - typu w pełni wyprostowanych łańcuchów.

http://rcin.org.pl

Na zakończenie dyskusji przedstawionych wyników warto zwrócić uwagę na interesujący fakt. W stanie izotropowym sieci przewidywana temperatura topnienia kryształów jest wyższa od temperatury T_m^0. Wiadomo zaś, że zwykle usieciowanie polimeru prowadzi do jej obniżenia. Istnieja dwie przyczyny tej rozbieżności.

Po pierwsze w przeprowadzonych obliczeniach nie uwzględniano energii powierzchniowej krystalitów typu w pełni wyprostowanych łańcuchów. Zaniedbana energia związana jest z tworzeniem powierzchni prostopadłej do kierunku wzrostu krystalitu. Wielkość tej energii jest stała niezależnie od stopni krystaliczności łańcuchów. Brak jest jej wiarygodnych oszacowań [41]. Uwzględnienie tej energii istotnie wpływa na zachowanie się sieci jedynie dla bardzo małych stopni krystaliczności - małe krystality o w pełni wyprostowanych łańcuchach przestają być stabilne. Dla dostatecznie dużych przechłodzeń rozważana energia ma znaczenie addytywnej stałej, nie powodując jakościowych zmian w procesie krystalizacji.

Drugim zaniedbanym czynnikiem powodującym obniżenie temperatury topnienia jest powstawanie defektów. Zjawisko to w dużej części wywoływane być może przez włączanie do kryształów węzłów sieci. Uwzględnienie tego faktu wymagałoby wykroczenia poza ramy stosowanego przybliżenia o braku sprzężenia między krystalitami.

http://rcin.org.pl

Rozdział V

Dyskusja i wnioski

V.1 Dyskusja

Porównanie przedstawionej teorii z innymi dotychczas opublikowanymi teoriami krystalizacji polimerów usieciowanych celowe jest rozpocząć od zestawienia podstawowych założeń wykorzystanych w pracy z założeniami spotykanymi w literaturze. Najistotniejsze z przyjmowanych założeń związane są z wyborem odpowiedniego modelu sieci oraz procesu krystalizacji.

Rozważony model sieci odpowiada modelowi postulowanemu przez *Jamesa i Gutha* w ich teorii sprężystości kauczuku [19]. Sieć polimerowa traktowana jest jako zbiór łańcuchów o statystyce gaussowskiej, połączonych węzłami w spójny układ. Łańcuchy mają pełną swobodę we wzajemnym przenikaniu się ("phantom network"). Dopuszczalny sposób ich połączeń wyklucza istnienie defektów typu wolnych końców, pętli, wielołańcuchowych połączeń tych samych węzłów. Chociaż są to niewątpliwie założenia upraszczające obraz fizycznej sieci, ich stosowanie nie prowadzi do rozbieżności przewidywań teoretycznych z danymi doświadczalnymi dotyczącymi włas-

http://rcin.org.pl

ności mechanicznych sieci całkowicie amorficznych. Z drugiej strony istotną cechą wzbogacającą ten model w porównaniu z innymi modelami jest uwzględnienie ruchomości węzłów sieci. Fakt ten sprawia, że celowe staje się wykorzystanie modelu *Jamesa i Gutha* do opisu sieci częściowo krystalicznej, w której średnie położenia węzłów mogą zależeć od stanu krystaliczności sieci. Ten aspekt problemu nie był dyskutowany w większości z istniejących teorii krystalizacji polimerów usieciowanych. W pracach : *Flory'ego* [5], *Wu* [7], *Roe, Smitha i Krigbauma* [10], *Gaylorda* [14], *Baranowa i innych* [15,17,18] końce krystalizujących łańcuchów mają z założenia ustalone położenia niezależnie od wielkości powstających krystalitów. Do tej pory jedynie *Janecki i Ziabicki* [20] rozważyli problem ruchomości wewnętrznych węzłów sieci. Ich teoria odnosiła się jednak do szczególnie prostej sieci o jednym ruchomym węźle (tetraedr *Flory'ego - Rehnera*).

Żadna z cytowanych teorii nie pozwalała na dyskutowanie efektów związanych z topologią sieci. W przedstawionej pracy opis sieci poprzez macierz połączeń umożliwia uzależnienie otrzymywanych wyników od struktury połączeń sieci. Charakteryzują ją wprowadzone w rozdziale III parametry Γ_i , które dla nieskończonej, regularnej sieci o łańcuchach równej długości mają tę samą wartość bezpośrednio wiążącą się ze współczynnikiem kontrakcji łańcuchów sieci. Przypomnijmy, że w niektórych teoriach o własnościach układu usieciowanego wnioskowano na podstawie analizy zachowania się pojedyńczego łańcucha [15,17,18] co wydaje się zbyt daleko posuniętym uproszczeniem.

Druga grupa założeń modelowych używanych w przedstawionej pracy wiąże się z samym procesem krystalizacji. Przyjęto, że powstające

http://rcin.org.pl

krystality mają naturę jednołańcuchową, a stan krystaliczności całej sieci określić można podając wyłącznie stopnie krystaliczności jej łańcuchów oraz wymiary krystalitów. Odpowiada to zaniedbaniu : korelacji między krystalitami oraz zaburzeń struktury sieci powodowanych przez łączenie się poprzez krystality różnych łańcuchów. Założenia powyższe w pełni pokrywają się z założeniami spotykanymi w literaturze. Żadna z opublikowanych dotąd teorii krystalizacji sieci polimerowych nie uwzględnia korelacji między krystalitami,choć nie zawsze jest to wyraźnie zaznaczone.

W pewnych fizycznych sytuacjach przyjmowane założenia dotyczące stanu krystaliczności sieci są stosunkowo dobrze uzasadnine. Jest tak w przypadku, gdy krystalizacja jest procesem wyłącznie wewnątrzłańcuchowym np. odpowiada zmianie konfiguracji cząsteczki z postaci nieuporządkowanej do postaci typu regularnej helisy. Taki rodzaj fazowego przejścia obserwuje się między innymi dla polipeptydów. Chociaż w przedstawionej pracy przyjęto model krystalizacji, w w którym łańcuchy ulegają fałdowaniu, wyniki w łatwy sposób uogólnić można na przypadek krystalitów o strukturze helisy.

Z drugą sytuacją fizyczną dobrze spełniającą założenia modelowe proponowanej teorii mamy do czynienia wówczas, gdy w krystalizacji sieci współuczestniczy również materiał nieusieciowany. W początkowej fazie procesu pojedyńcze łańcuchy sieci są dołączane do istniejących krystalitów sformowanych przez łańcuchy nieusieciowane. Zaniedbać można wówczas korelacje między krystalizującymi łańcuchami sieci bowiem nie łączą się one ze sobą bezpośrednio.

Mimo przytoczonych powyżej argumentów zdawać należy sobie sprawę, że przedstawiona teoria rozważa modelowy układ i modelowy proces, które mogą niekiedy być dalekie od sytuacji spotykanych w praktyce.

http://rcin.org.pl

Pewne niezgodności z danymi doświadczalnymi występują w przewidywaniach teorii sprężystości kauczuku. Przypisuje się je w dużej części zaniedbaniu fizycznego charakteru łańcuchów tj. ich objętości, wzajemnych oddziaływań. Przedstawiona teoria krystalizacji sieci wykorzystuje wyniki teorii sprężystości kauczuku, powtarzają się w niej te same błędy. Z drugiej strony opublikowane ostatnio prace dotyczące polimerów nieusieciowanych [43] wskazują, że oddziaływania międzycząsteczkowe w amorficznej części układu, zapewniające jej właściwą gęstość, mogą wpływać na strukturę kryształów. Postulowany model nie uwzględnia tych efektów, co może być źródłem dodatkowych błędów.

W przedstawionej pracy rozważono zachowanie się sieci polimerowej w dwóch skrajnych sytuacjach fizycznych :

- w stanie osiąganym przez częściowo krystaliczną sieć natychmiast po przyłożeniu deformacji tj. po czasie nieskończenie krótkim w porównaniu do czasu potrzebnego do przebudowy struktury krystalicznej sieci,
- w stanie termodynamicznej równowagi osiąganym po nieskończenie długim czasie.

W pierwszym przypadku morfologia wszystkich krystalitów jest z założenia taka sama i ustalona. Umożliwia to łatwe powiązanie obserwowalnych efektów z typem morfologii jaki może je wywoływać. Ta część pracy jest w sensie założeń najbliższa cytowanym pracom innych autorów.

W drugim, z punktu widzenia wielu eksperymentów ważniejszym, przypadku przedmiotem analizy były własności stanu odpowiadającego minimum energii swobodnej układu względem wszystkich zmiennych opisujących stan krystaliczności sieci. Dopuszczona w ten sposób

http://rcin.org.pl

została możliwość równoczesnego powstawania w sieci krystalitów różniących się wymiarami, morfologią oraz orientacją. Wybór wartości niezależnych zmiennych opisujących każdy z krystalitów związany jest wyłącznie z kryterium realizacji stanu o najmniejszej energii swobodnej. Bezcelowe stają się przez to dodatkowe założenia jakie czyniono w wymienionych już teoriach. Przede wszystkiem nie jest wymagane założenie, na mocy którego wszystkim krystalizującym łańcuchom przypisywano tworzenie krystalitów o tej samej morfologii i wielkości. Nie ma również potrzeby ograniczania się do rozważań krystalitów o z góry zadanej formie typu w pełni wyprostowanych bądź sfałdowanych łańcuchów. Nie jest także konieczne, aby orientacja krystalitów była zgodna z osią deformacji, jak zakładano w pracach [5,7,10].

Poza omówionymi założeniami modelowymi, które są w większości słabsze od przyjmowanych w literaturze, wprowadzono pewne założenia związane z koniecznością uproszczenia problemów rachunkowych. Najistotniejszym z nich jest zaniedbanie wpływu krystalizacji dowolnego łańcucha na krystalizację innych łańcuchów. Dzięki temu całkowita zmiana energii swobodnej w trakcie krystalizacji wielu łańcuchów jest sumą zmian wywoływanych przez krystalizację każdego z łańcuchów osobno. Przybliżenie to wydaje się dobrze uzasadnione gdy krystalizujące łańcuchy są od siebie odległe w sensie topologii sieci tj. gdy pomiędzy każdymi dwoma krystalizującymi łańcuchami znajduje się w sieci dostatecznie dużo łańcuchów amorficznych. Sytuacja taka ma miejsce przy małych stopniach przemiany fazowej.

Oprócz dyskutowanych różnic w założeniach podstawowych przyjmowanych w teoriach krystalizacji polimerów usieciowanych, wyste-

http://rcin.org.pl

pują różnice w sformułowaniu pytań, na które te teorie mają odpowiedzieć. We wszystkich cytowanych pracach zasadniczym problemem było obliczenie zmiany energii swobodnej w trakcie krystalizacji. Wielkość ta nie jest bezpośrednio mierzalna. Z jej pomocą można jednak określić szereg własności podlegających sprawdzeniu doświadczalnemu. W różnych teoriach dyskutowano różne z tych wielkości, w tym :

- równowagowy stopień krystaliczności [5,15],
- początkową temperaturę krystalizacji [5,17,18],
- naprężenie w sieci [5,14],
- dwójłomność optyczną [14].

W przedstawionej pracy przeprowadzono analizę zachowania się energii swobodnej oraz dwóch podstawowych wielkości : średniego, równowagowego stopnia krystaliczności krystalizujących łańcuchów oraz naprężenia powstającego wskutek krystalizacji.

Konieczne wydaje się w tym miejscu podkreślenie istotnego faktu. W przedstawionej teorii do opisu stanu równowagi stosowane są nie dwie niezależne zmienne - temperatura krystalizacji oraz stopień przyłożonej jednoosiowej deformacji izochorycznej makroskopowej próbki. W innych pracach konieczne było wprowadzenie dodatkowych zmiennych charakteryzujących morfologię krystalitów takich jak np. ilość sfałdowań występujących w krystalicie [14]. Nie zawsze również używane zmienne niezależne odpowiadały bezpośrednio warunkom zewnętrznym. Z uwagi na zwykle stosowane założenie o jednakowych wymiarach powstających krystalitów niektórzy autorzy dyskutowali własności układu nie w zależności od temperatury krystalizacji lecz w zależności od stopnia krystaliczności łańcuchów sieci, który w przyjmowanych modelach był jednakowy

http://rcin.org.pl

dla wszystkich łańcuchów sieci [14].

Podobnie zamiarę deformacji nie zawsze przyjmowano stopień deformacji układu makroskopowego tzn. całej sieci, jak to czyniono w tej pracy, lecz ograniczano się do rozważań deformacji pojedyńczego łańcucha, którą charakteryzowano przez stosunek odległości koniec-koniec łańcucha do jego całkowitej długości konturowej [15,17,18]. Pomiędzy tymi dwiema wielkościami nie ma jednoznacznego związku. Występujące rozbieżności w stosowanych zmiennych utrudniają bezpośrednie porównania wyników różnych teorii.

Żadna z opublikowanych do tej pory teorii nie uwzględniała równoczesnego powstawania w sieci krystalitów o różnych morfologiach i wymiarach. Wyniki otrzymane w przedstawionej pracy cechuje większa ogólność dopuszczona jest bowiem możliwość współistnienia w sieci krystalitów o różnych morfologiach i wymiarach. Jednocześnie sprawia to, że otrzymane rezultaty korespondować mogą z rezultatami innych teorii jedynie w dwóch skrajnych sytuacjach - gdy zdecydowanie dominuje morfologia krystalitów typu w pełni wyprostowanych łańcuchów lub łańcuchów sfałdowanych. W obu tych przypadkach podstawowe przewidywania tej pracy są zgodne jakościowo z poprzednimi teoriami. Dla krystalitów o sfałdowanych łańcuchach przewiduje się : wysoki równowagowy stopień krystaliczności, naprężenie większe niż dla amorficznej próbki o tej samej deformacji. Przeciwnych efektów spodziewać można się dla krystalizacji o morfologii typu w pełni wyprostowanych łańcuchów.

Szczególnie interesujący z doświadczalnego jak i teoretycznego punktu widzenia jest problem zmian morfologii powstających krystalitów. Wiele uwagi poświęcili mu w swych pracach *Gayłord* [14] oraz *Wu* [7]. W myśl przyjmowanych przez nich założeń proces zmiany

http://rcin.org.pl

morfologii zachodzi równocześnie dla wszystkich krystalitów. Stąd też możliwe jest w tych teoriach dokładne określenie w jakich warunkach nastąpić powinna przemiana. Warunki te autorzy charakteryzują podając wartości stopnia deformacji oraz temperatury krystalizacji (*Wu*) lub stopnia krystaliczności (*Gayłord*).

Zmiana morfologii występująca równocześnie dla wszystkich krystalitów wiązałaby się z drastycznymi zmianami własności sieci ; pojawiłyby się nieciągłości podstawowych wielkości (naprężenia, energii swobodnej) względem temperatury (lub stopnia krystaliczności). W przedstawionej pracy przyjęto model krystalizacji bliższy fizycznej rzeczywistości. Dopuszczono bowiem możliwość jednoczesnego występowania w sieci krystalitów o różnych morfologiach w zależności od molekularnej deformacji łańcuchów, z których krystality te powstały. Uniknięto w ten sposób osobliwości fizycznie nieuzasadnionych. Proces zmian morfologii zachodzi stopniowo poprzez stany o mieszanych morfologiach krystalitów. Z tego względu nie jest możliwe tak jak w innych teoriach, znalezienie wartości stopnia deformacji i temperatury krystalizacji, dla których w sposób skokowy następuje przemiana. Krystality o różnych morfologiach mogą współistnieć w pewnym obszarze zmienności deformacji i temperatury. Na podstawie przedstawionych wyników można jednak określić warunki, w których zdecydowana większość krystalitów ma postać sfałdowanych bądź w pełni wyprostowanych łańcuchów. Warunki te są jakościowo zgodne z przewidywaniami *Wu* i *Gayłorda*. Tworzenie się krystalitów o w pełni wyprostowanych łańcuchach dominuje nad konkurencyjnym typem krystalizacji o łańcuchach sfałdowanych dla małych przechłodzeń, a także dla średnich i dużych przechłodzeń przy równoczesnym dużym stopniu deformacji. Dla małych deformacji

http://rcin.org.pl

i dużych przechłodzeń preferowana jest morfologia sfałdowanych łańcuchów.

Przeprowadzone w powyższym paragrafie porównanie różnych teorii krystalizacji polimerów usieciowanych podkreśla podstawowe różnice założeń, celów oraz wyników jakie występują pomiędzy przedstawioną pracą a pracami innych autorów. Wskazano na szereg problemów dotąd nie dyskutowanych (ruchomość węzłów sieci, występowanie krystalitów o różnych morfologiach i wymiarach), które w myśl otrzymanych rezultatów mają istotne znaczenie w procesie krystalizacji. Wyjaśniono również przyczyny, dla których nie zawsze odpowiednie jest bezpośrednie porównywanie wyników cytowanych teorii.

V.2 Wnioski

W przedstawionej pracy zaproponowano nową teorię krystalizacji polimerów usieciowanych w stanie zdeformowanym. Podstawowe założenia teorii, szczegółowo omówione w poprzednim paragrafie, zasadniczo różnią się od założeń przyjmowanych w literaturze. Uwzględniają ruchomość węzłów sieci w trakcie krystalizacji oraz możliwość równoczesnego powstawania w sieci krystalitów o różnych wymiarach i morfologiach. Pod tym względem postulowany model sieci i procesu krystalizacji charakteryzuje się większą ogólnością od modeli rozważanych przez innych autorów.

W oparciu o przedstawioną teorię przeprowadzono obliczenia numeryczne dla stanu równowagii nieskończonej, regularnej sieci polietylenowej. W wyniku uzyskano między innymi zależności od deformacji i temperatury krystalizacji średniego, równowagowego

http://rcin.org.pl

stopnia krystaliczności krystalizujących łańcuchów, $\langle s^* \rangle$, oraz zmiany różnicy naprężeń głównych sieci wywołanej przez krystalizację $\Delta(p^*_{33} - p^*_{11})_{kryst,def}$. Analiza tych zależności prowadzi do następujących wniosków :

1. Dla temperatur krystalizacji niewiele mniejszych od temperatury topnienia nieskończonego, doskonałego kryształu, T^0_m :

   - średni, równowagowy stopień krystaliczności krystalizujących łańcuchów rośnie wraz ze wzrostem deformacji,
   - zmiana naprężenia wynikająca z krystalizacji prowadzi do zmniejszenia różnicy naprężeń głównych $(p^*_{33} - p^*_{11})$. Następuje "relaksacja" naprężeń.

2. Dla dostatecznie niskich temperatur krystalizacji :

   - średni, równowagowy stopień krystaliczności krystalizujących łańcuchów jest malejącą funkcją deformacji dla małych deformacji ; funkcją rosnącą w zakresie dużych deformacji,
   - zmiana naprężenia wynikająca z krystalizacji prowadzi do wzrostu różnicy naprężeń głównych $(p^*_{33} - p^*_{11})$ dla małych defomacji ; w zakresie dużych deformacji zmniejsza tę różnicę.

3. Odmienne reakcje sieci dla małych i dużych przechłodzeń (patrz punkty 1,2) wynikają ze zmiany morfologii krystalitów. Dla temperatur krystalizacji bliskich T^0_m najkorzystniejsze ze względów termodynamicznych jest powstawanie krystalitów o w pełni wyprostowanych łańcuchach. W miarę obniżania temperatury krystalizacji pojawia się tendencja do tworzenia krystalitów o sfałdowanych łańcuchach. Dla du-

http://rcin.org.pl

ych deformacji w dalszym ciągu preferowne są krystality o w pełni wyprostowanych łańcuchach.

4. W warunkach, w których dominującym typem krystalizacji jest powstawanie krystalitów o w pełni wyprostowanych łańcuchach średni, równowagowy stopień krystaliczności krystalizujących łańcuchów maleje ze wzrostem długości konturowej łańcuchów sieci ; dla krystalitów o sfałdowanych łańcuchach - rośnie.

Dodatkowo w pracy zanalizowano własności nierównowagowego stanu sieci częściowo krystalicznej osiąganego w krótkim czasie po deformacji. Uzyskano dzięki temu następujące informacje :

1'. Dla krystalitów scharakteryzowanych przez wartości parametru $R_{max} < \sqrt{2}/2$, co odpowiada krystalitom, których powstawanie prowadzi do zbliżania się końców krystalizującego łańcucha (krystality sfałdowane bądź łańcuchy dostatecznie dużej długości) krystalizacja sieci wiąże się z jej usztywnieniem. Przy zadanej deformacji różnica naprężeń głównych w sieci częściowo krystalicznej jest większa niż dla tak samo zdeformowanej sieci amorficznej o tej samej strukturze.

2'. Dla krystalitów scharakteryzowanych przez wartości parametru $R_{max} >> \sqrt{2}/2$ (krystalizacja powodująca rozpychanie końców krystalizujących łańcuchów - np. typu w pełni wyprostowanych łańcuchów) i niezbyt dużych deformacji naprężenie w sieci częściowo krystalicznej ulega zmniejszeniu w porównaniu z siecią całkowicie amorficzną.

3'. Dla krystalitów o wartościach R_{max} w zakresie pośrednim pomiędzy przypadkami 1', 2' typ reakcji sieci jest uzależ-

http://rcin.org.pl

niony od deformacji. Dla małych deformacji krystalizacja powoduje zmniejszanie naprężenia sieci ; dla dużych deformacji - zwiększanie.

Uzyskane rezultaty mogą mieć zastosowanie wykraczające poza zakres przedstawionej pracy. Interesująca wydaje się na przykład teoretyczna analiza zachowania się sieci, której łańcuchy są kopolimerami o skrajnie różnych sztywnościach cząsteczek. Część sztywna łańcucha odpowiadać może w przyjmowanym formalizmie części krystalicznej ; a część giętka części amorficznej łańcucha. Możliwe jest także otrzymanie wyników dotyczących sieci krystalicznych z uwzględnieniem wzajemnych oddziaływań krystalitów oraz niegaussowskiej statystyki łańcuchów. Wymagałoby to jednak zastosowania metod numerycznych.

http://rcin.org.pl

BIBLIOGRAFIA

1. K.KOBAYASHI, T.NAGASAWA
Macromolecular Sci. , Phys. , B4 , 331, (1970)

2. R.S.ZURABIAN, V.G.BARANOW, S.FRENKEL
J.Polymer Sci. , symposium, 44 , 163-168, (1974)

3. В.Г.БАРАНОВ, Р.С.ЗУРАБЯН, С.Я.ФРЕНКЕЛЬ
ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, 13 , NO 8, (1971)

4. J.D.HOFFMAN, G.T.DAVIS, J.I.LAURITZEN JR.
Treatise on Solid State Chemistry, 3, (1976)

5. P.J.FLORY
J.Chem.Phys. 15 , No 6, (1947)

6. K.J.SMITH JR.
ACS Polymer Preprints 16 , No 2, 337, (1975)

7. W.L.WU
Journ.Pol.Sci. , 16 , 1671-1683, (1978)

8. L.MANDELKERN, D.E.ROBERTS, J.C.HALPIN, F.P.PRICE
J.Am.Chem.Soc. 82 , 46, (1960)

9. D.E.ROBERTS, L.MANDELKERN,
J.Am.Chem.Soc. 82 , 1091, (1960)

10. R.J.ROE, K.J.SMITH JR., W.R.KRIGBAUM
J.Chem.Phys. 35 , No4, (1961)

11. М.В.ВОЛЬКЕНШТЕЙН
КОНФОРМАЦИОННАЯ СТАТИСТИКА ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ, ИЗД.АКАДЕМИИ НАУК СССР, МОСКВА-ЛЕНИНГРАД , (1959)

12. R.CHIANG, P.J.FLORY
J.Am.Chem.Soc. 83 , 2857 , (1961)

http://rcin.org.pl

13. L.H.TUNG, S.BUCKSER

J.Chem.Phys. , 62 , 1530 , (1958)

14. R.J.GAYLORD

J.Polymer Sci. , 14, 1827-1837, (1976)

15. В.Г.БАРАНОВ, Г.К.ЕЛЬЯШЕВИЧ

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНИЯ , 16 В , (1974)

16. F.BUECKE

J.Appl.Phys. , 22 , 113, (1956)

17. Г.К.ЕЛЬЯШЕВИЧ, В.Г.БАРАНОВ, С.Я.ФРЕНКЕЛЬ

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, 16, 2075-2077, (1974)

18. Г.Т.ОВАНЕСОВ, Ю.К.КАБАЛЯН, К.А.ГАСПАРЯН, В.Г.БАРАНОВ

ИЗВ.АН АРМЯНСКОЙ ССР, ФИЗИКА, 10, 128-132, (1975)

19. H.M.JAMES, E.GUTH

J.Chem.Phys. , 15, No9, (1947)

20. L.JARECKI, A.ZIABICKI

Polymer, 20 , 411 , (1979)

21. P.J.FLORY, J.REHNER

J.Chem.Phys. , 11 , 512, (1943)

22. P.J.FLORY

Statistical Mechanics of Chain Molecules, Interscience, (1969)

23. A.ISIHARA

Statistical Physics, Academic Press, (1971)

24. J.WALASEK

Prace IPPT, 8, (1976)

25. G.RONCA, G.ALLEGRA

J.Chem.Phys. , 63 , 4104, (1975)

26. J.RYCHLEWSKI

Tensory i funkcje tensorowe (wykłady dla doktorantów IPPT 77/78

http://rcin.org.pl

27. L.R.G.TRELOAR

The Physics of Rubber Elasticity, Oxford Univ. Press, 1958

28. C.TRUESDELL, W.NOLL

The Non-linear Field Theories of Mechanics, 1965

29. K.MAURIN

Analiza, cz.1, PWN Warszawa, 344, (1971)

30. M.FISZ

Rachunek prawdop. i statystyka matem. , Warszawa PWN, 1967

31. J.H.JEANS

The Mathematical Theory of Electricity and Magnetism,
Cambridge University Press, (1925)

32. G.E.SHARPE, B.SPAIN

On the Solution of Networks by Means of Equicofactor Matrix,
IRE Trans. Circuit Theory, CT-7 , (1960)

33. W.K.CHEN

Applied Graph Theory, North Holland, Amsterdam-London, (1971)

34. L.MANDELKERN

Crystallization of Polymers, McGraw-Hill , (1964)

35. J.T.JUDGE, R.S.STEIN

J.Appl.Phys. , 32 , 2357, (1961)

36. E.M.ANDREWS

Proc.R.Soc. , London Ser.A , 277 , 562, (1964)

37. W.R.KRIGBAUM, R.J.ROE

J.Polym.Sci. A, 2 , 4391, (1964)

38. G.S.Y.YEH

Polym.Eng.Sci. , 16(3) , 138, (1976) , 16(3), 145, (1976)

39. T.KAWAI , M.IGUCHI, H.TONAMI

Kolloid Z. , 221 , 28, (1968)

http://rcin.org.pl

40. R.KITAMARU, H.D.CHU, W.TSUJI

IUPAC Preprints, Boston 8 , 98, (1966)

41. J.D.HOFFMAN

Polymer, praca przedstawiona do druku

42. K.MAURIN

Analiza, cz.1, PWN Warszawa, 134, (1971)

43. E.A.DIMARZIO, C.H.GUTTMAN

Praca przedstawiona do publikacji

http://rcin.org.pl

SPIS WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

$\underline{h}, \underline{h}_{ij}, \underline{h}_m$ - wektory koniec-koniec : pojedyńczego łańcucha, łańcucha łączącego węzły i,j sieci, m-tego łańcucha sieci,

$\underline{h}^0_{ij}, \underline{h}^0_m$ - wektory koniec-koniec łańcuchów łączących węzły i,j oraz m-tego łańcucha sieci w konfiguracji odniesienia amorficznej sieci niezdeformowanej,

$\underline{h}^*_{ij}, \underline{h}^*_m$ - wektory koniec-koniec w konfiguracji odniesienia amorficznej sieci zdeformowanej,

l, l_{ij}, l_m - długości konturowe : pojedyńczego łańcucha, łańcucha łączącego węzły i,j sieci oraz m-tego łańcucha sieci,

a_s - długość segmentu statystycznego,

n - ilość segmentów statystycznych w łańcuchu,

$H = \frac{\underline{h}}{\sqrt{l a_s}}$ - zredukowany wektor koniec-koniec łańcucha,

H_m - zredukowany wektor koniec-koniec m-tego łańcucha sieci,

$\underline{e} = \underline{h}/|\underline{h}|$ - wersor o kierunku wektora koniec-koniec łańcucha,

$\underline{r}, \underline{r}_{ij}, \underline{r}_m$ - wektory koniec-koniec krystalitów : w pojedyńczym łańcuchu, łańcuchu łączącym węzły i,j sieci, w m-tym łańcuchu sieci,

$\underline{R} = \frac{\underline{r}}{\sqrt{l a_s}}$ - zredukowany wektor koniec-koniec krystalitu w pojedyńczym łańcuchu,

$\underline{R}_{ij}, \underline{R}_m$ - zredukowane wektory koniec-koniec krystalitów : w łańcuchu łączącym węzły i,j sieci, m-tym łańcuchu sieci,

http://rcin.org.pl

R_{max} - maksymalna długość wektora koniec-koniec krystalitu,

s, s_{ij}, s_m - stopnie krystaliczności : pojedyńczego łańcucha, łańcucha łączącego węzły i,j sieci, m-tego łańcucha sieci,

$x = \frac{s}{1-s}$ - parametr opisujący krystaliczność pojedyńczego łańcucha,

x_{ij}, x_m - parametry opisujące krystaliczność łańcucha łączącego węzły i,j sieci oraz m-tego łańcucha sieci,

N - ilość ruchomych węzłów sieci,

N_t - ilość wszystkich węzłów sieci,

M - ilość łańcuchów sieci,

M' - ilość krystalizujących łańcuchów sieci,

V - objętość sieci,

ε^0 - macierz połączeń amorficznej sieci (patrz wzór II.11),

$\tilde{\varepsilon}^{-1}$ - macierz będąca rozszerzeniem odwrotności macierzy połączeń amorficznej sieci (patrz wzór II.26),

$\hat{\varepsilon}$ - rozszerzona macierz połączeń (patrz wzór III.20),

D_{ij} - dopełnienie algebraiczne wyrazu i,j macierzy ε ,

D_{ij}^{kl} - wyznacznik macierzy powstałej przez wykreślenie z macierzy połączeń ε wierszy i,k oraz kolumn j,l pomnożony przez $(-1)^{i+k+j+l}$,

a_{ij} - parametr opisujący sprzężenie poprzez sieć łańcuchów i,j (patrz wzór III.7),

a_{ij}^0 - parametry opisujące sprzężenie łańcuchów i,j w amorficznej sieci,

$\Gamma_i^0 = 1 - a_{ii}^0$ - parametr opisujący wpływ na łańcuch i reszty łańcuchów sieci.

http://rcin.org.pl

$\underset{\sim}{\Lambda}$ - tensor gradientu deformacji,

λ - stopień jednoosiowej, izochorycznej deformacji,

$\Delta F_{kryst,def}$ - zmiana energii swobodnej sieci zdeformowanej w trakcie jej częściowej krystalizacji,

$\Delta F_{def,kryst}$ - zmiana energii swobodnej powstająca wskutek deformacji sieci częściowo krystalicznej,

$\delta F_{def,kryst}$ - poprawka wnoszona do energii swobodnej deformacji sieci częściowo krystalicznej, wynikająca z krystaliczności sieci (patrz wzór III.35),

$\Delta F^{1}_{kryst,def}$ - zmiana energii swobodnej powstająca wskutek krystalizacji pojedyńczego łańcucha w zdeformowanej sieci,

$\Delta F^{1*}_{kryst,def}$ - zmiana energii swobodnej powstająca wskutek równowagowej krystalizacji pojedyńczego łańcucha w zdeformowanej sieci,

$\Delta F^{*}_{kryst,def}$ - zmiana energii swobodnej powstająca wskutek krystalizacji równowagowej w zdeformowanej sieci,

$\delta(P_{33} - P_{11})_{def,kryst}$ - poprawka wnoszona do różnicy naprężeń głównych sieci zdeformowanej wynikająca z częściowej krystaliczności sieci,

$\Delta(P^{*}_{33} - P^{*}_{11})_{kryst,def}$ - zmiana różnicy naprężeń głównych sieci zdeformowanej powstająca wskutek jej równowagowej krystalizacji,

T^{0}_{m} - temperatura topnienia nieskończonego, doskonałego kryształu polimerowego,

μ - zmiana energii swobodnej powstająca wskutek całkowitej krystalizacji pojedyńczego łańcucha w formie krystalitu o w pełni wyprostowanym łańcuchu,

http://rcin.org.pl

q' - energia potrzebna do utworzenia pojedyńczego sfałdowania,

q - parametr związany z energią fałdowania łańcucha (patrz wzór III.52),

b - grubość pojedyńczego sfałdowania,

B - parametr związany z grubością pojedyńczego sfałdowania, $B = b/\sqrt{la_s}$,

v - maksymalna objętość krystalitu sformowanego przez pojedyńczy łańcuch ,

$\Delta T = T_m^0 - T$ - przechłodzenie sieci,

Δh - zmiana entalpii powstająca przy topnieniu jednostki objętości nieskończonego, doskonałego kryształu.

http://rcin.org.pl

DODATEK A

Niech $\varepsilon|_{N\times N}$ będzie symetryczną macierzą o wymiarach N×N. Rozważmy ciąg macierzy $\varepsilon^{(n)}$ o wymiarach (n-1)×(n-1) , n=2,3...N-1 , których wyrazy określone są przez rekurencję :

$$\varepsilon_{ij}^{(n)} = \varepsilon_{ij}^{(n+1)} - \frac{\varepsilon_{in}^{(n+1)}\,\varepsilon_{nj}^{(n+1)}}{\varepsilon_{nn}^{(n+1)}} \tag{A.1}$$

oraz warunek -

$$\varepsilon_{ij}^{(N)} = \varepsilon_{ij} - \frac{\varepsilon_{iN}\varepsilon_{Nj}}{\varepsilon_{NN}} \tag{A.2}$$

Udowodnimy, że :

$$\varepsilon_{ij}^{(n)} = \frac{\det \varepsilon\Big|_{\substack{i,n,n+1\ldots N\\ j,n,n+1\ldots N}}}{\det\varepsilon\Big|_{\substack{n,n+1\ldots N\\ n,n+1\ldots N}}} \tag{A.3}$$

gdzie $\varepsilon\Big|_{\substack{i,n,n+1\ldots N\\ j,n,n+1\ldots N}}$ jest macierzą powstałą poprzez wykreślenie z ε wszystkich wierszy oprócz i,n,n+1...N oraz wszystkich kolumn oprócz j,n,n+1...N.

Z definicji wyznacznika możemy zapisać :

$$\det\varepsilon\Big|_{\substack{i,n,n+1\ldots N\\ j,n,n+1\ldots N}} = \sum_{\sigma'} \operatorname{sgn}(\sigma')\ \varepsilon_{i\sigma'(i)}\varepsilon_{n\sigma'(n)}\cdots\varepsilon_{N\sigma'(N)} \tag{A.4}$$

http://rcin.org.pl

Sumowanie we wzorze (A.4) przebiega przez wszystkie "permutacje" N-n+1 elementów. Nie są to zwykłe permutacje gdyż odpowiadają one odwzorowaniom typu -

$$i,n,n+1\ldots N \overset{\sigma'}{\rightarrow} \sigma'(i),\sigma'(n)\ldots j\ldots\sigma'(N) \ . \qquad (A.5)$$

Indeks i zostaje w nich zastąpiony przez j. Można ominąć tę trudność rozważając permutacje postaci -

$$1,2\ldots i\ldots j\ldots N \overset{\sigma}{\rightarrow} 1,2\ldots\sigma'(i),..\sigma'(j)=i\ldots\sigma'(N)$$

tj.

$$\sigma(k) = \begin{cases} k & \text{dla } k\neq i,j,n,n+1\ldots N \\ \sigma'(i) & \text{dla } k=i \\ i & \text{dla } k=j \end{cases} \qquad (A.6)$$

Zauważmy, że :

$$\operatorname{sgn}(\sigma) = \begin{cases} \operatorname{sgn}(\sigma') & \text{dla } i=j \\ -\operatorname{sgn}(\sigma') & \text{dla } i\neq j \end{cases} \qquad (A.7)$$

Pozwala to następująco zapisać równość (A.4) :

$$\det\varepsilon\Big|_{\substack{i,n\ldots N \\ j,n\ldots N}} = \pm \frac{\sum_{\sigma\in P^n_{ij}} \varepsilon_{1\sigma(1)}\ldots\varepsilon_{k\sigma(k)}\ldots\varepsilon_{N\sigma(N)} \operatorname{sgn}(\sigma)}{\prod_{k\neq i,j,n\ldots N} \varepsilon_{k\sigma(k)}\varepsilon_{ij}} \qquad (A.8)$$

Znak + we wzorze (A.8) odnosi się do przypadku i≠j, zaś zbiór per-

http://rcin.org.pl

mutacji p^n_{ij} zdefiniowany jest przez (A.6).

Z równości (A.3) oraz (A.8) napisać możemy :

$$\varepsilon^{(n)}_{ij} = \pm \frac{\sum_{\sigma \in P^n_{ij}} \operatorname{sgn}(\sigma)\ \varepsilon_{1\sigma(1)} \ldots \varepsilon_{N\sigma(N)} \varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}{\sum_{\sigma \in P^{n+1}_{nn}} \operatorname{sgn}(\sigma)\ \varepsilon_{1\sigma(1)} \ldots \varepsilon_{N\sigma(N)}\ \varepsilon_{ij}} \quad . \tag{A.9}$$

Dla uproszczenia notacji przepiszmy wzór (A.9) w postaci :

$$\varepsilon^{(n)}_{ij} = \pm \frac{A^{(n)}_{ij}}{A^{(n)}} \frac{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}{\varepsilon_{ij}} \quad . \tag{A.10}$$

Dowodzoną tożsamość (A.1) możemy przedstawić teraz w następującej formie :

$$\frac{A^{(n)}_{ij}}{A^{(n)}} = \frac{A^{(n+1)}_{ij} A^{(n+1)}_{nn} + \frac{\varepsilon_{nn}\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_{in}\varepsilon_{nj}} A^{(n+1)}_{in} A^{(n+1)}_{nj}}{A^{(n+1)}_{nn} A^{(n+1)}} \quad . \tag{A.11}$$

Zajmiemy się dalej analizą wyrazu $A^{(n+1)}_{in} A^{(n+1)}_{nj}$. W tym celu wprowadzimy oznaczenie -

$$A^{(n)}_{ij} = \sum_{\sigma \in P^n_{ij}} f(\sigma) \operatorname{sgn}(\sigma) \tag{A.12}$$

Pozwala to napisać :

$$A^{(n+1)}_{in} A^{(n+1)}_{nj} = \sum_{(\sigma_1, \sigma_2) \in P^{n+1}_{in} \times P^{n+1}_{nj}} f(\sigma_1) f(\sigma_2) \operatorname{sgn}(\sigma_1) \operatorname{sgn}(\sigma_2) \tag{A.13}$$

http://rcin.org.pl

Pokażemy, że :

$$f(\sigma_1)f(\sigma_2)\frac{\epsilon_{nn}\epsilon_{ij}}{\epsilon_{in}\epsilon_{nj}} = f(\,g_1(\sigma_1,\sigma_2)\,)\;f(\,g_2(\sigma_1,\sigma_2)\,)\;, \qquad (A.14)$$

gdzie g_1, g_2 są nowymi permutacjami, które zdefiniujemy jak następuje.

Bez zmniejszania ogólności wyników załóżmy, że i=1, j=2, n=3. Dla dowolnych innych wartości i,j,n dalsze rozumowanie przebiega analogicznie, wystarczy zmienić numerację węzłów. Dowolne permutacje $\sigma_1 \epsilon P_{in}^{n+1}$, $\sigma_2 \epsilon P_{jn}^{n+1}$ mają postać :

$$\sigma_1 = (\,\sigma_1(1),2,1,\sigma_1(4)\ldots\sigma_1(N)\,)$$
$$\sigma_2 = (\,1,\sigma_2(2),2,\sigma_2(4)\ldots\sigma_2(N)\,) \qquad (A.15)$$

Jak łatwo widać -

$$f(\sigma_1)f(\sigma_2)\frac{\epsilon_{12}\epsilon_{33}}{\epsilon_{13}\epsilon_{23}} = f(\sigma_1(1),1,\ ,\sigma_1(4)\ldots\sigma_1(N))f(1,2,\ ,\sigma_2(4)\ldots\sigma_2(N))\ldots$$
$$\cdot\,\epsilon_{33}\epsilon_{2\sigma_2(2)} \qquad (A.16)$$

w powyższym wzorze w pierwszej, występującej po prawej stronie równości permutacji, nie występuje 2, nic nie jest także przyporządkowane liczbie 3. W drugiej permutacji nie występuje $\sigma_2(2)$ i znów nie przyporządkowano niczego liczbie 3. Są to więc niepełne permutacje.

W przypadku, gdy $\sigma_2(2)=3$ permutacje ze wzoru (A.16) można łatwo uzupełnić. Wstawiając do pierwszej permutacji 2 na trzecim miejscu,

http://rcin.org.pl

zaś do drugiej 3 na trzecim miejscu.otrzymujemy :

$$f(\sigma_1)f(\sigma_2)\frac{\varepsilon_{12}\varepsilon_{33}}{\varepsilon_{13}\varepsilon_{23}} = f(\sigma_1(1),1,3,\sigma_1(4)\ldots\sigma_1(N))f(1,2,3,\sigma_2(4)\ldots\sigma_2(N)).$$

(A.17)

Jeśli $\sigma_2(2) \neq 3$ wówczas (A.16) przekształcić możemy do postaci:

$$f(\sigma_1)f(\sigma_2)\frac{\varepsilon_{12}\varepsilon_{33}}{\varepsilon_{13}\varepsilon_{23}} = f(\sigma_1(1),1,\ ,\sigma_1(4)\ldots 2\ldots\sigma_1(N))f(1,2,\ ,\sigma_2(4)\ldots \sigma_2(2)$$

$$\ldots\sigma_2(N))\varepsilon_{33}\varepsilon_{\sigma_2(2)\sigma_1\sigma_2(2)} \quad .$$

(A.18)

Dla $\sigma_1\sigma_2(2) = 3$ uzupełniając odpowiednio permutacje w (A.18)dostajemy :

$$f(\sigma_1)f(\sigma_2)\frac{\varepsilon_{12}\varepsilon_{33}}{\varepsilon_{13}\varepsilon_{23}} = f(\sigma_1(1),1,3,\sigma_1(4)\ldots 2\ldots\sigma_1(N))f(1,2,\sigma_2(2),\sigma_2(4)\ldots \sigma_2(2)$$

$$\ldots\sigma_2(N)) \quad .$$

(A.19)

W przypadku gdy $\sigma_1\sigma_2(2) \neq 3$ z przekształcenia (A.18) mamy :

$$f(\sigma_1)f(\sigma_2)\frac{\varepsilon_{12}\varepsilon_{33}}{\varepsilon_{13}\varepsilon_{23}} = f(\sigma_1(1),1,\ ,\sigma_1(4)\ldots 2\ldots\sigma_1(N))f(1,2,\ ,\sigma_2(4)\ldots \sigma_2(2)$$

$$\ldots\sigma_2(2)\ldots\sigma_2(N))\ \varepsilon_{33}\varepsilon_{\sigma_2\sigma_1\sigma_2(2),\sigma_1\sigma_2(2)} \quad .$$

$$\sigma_1\sigma_2(2)$$

(A.20)

I znów dla $\sigma_2\sigma_1\sigma_2(2) = 3$ permutacje z (A.20)uzupełnić można natych-

http://rcin.org.pl

miast wstawiając do pierwszej $\sigma_1\sigma_2$ (2), do drugiej 3. W przypadku $\sigma_2\sigma_1\sigma_2(2) \neq 3$ zastosować trzeba procedurę przekształcania (A.20). Procedura ta skończyć się musi w skończonej ilości kroków, co łatwo dowieść następująco.

Utwórzmy ciągi -

$$\sigma_1\sigma_2(2), (\sigma_1\sigma_2)^2(2), \ldots, (\sigma_1\sigma_2)^m(2)$$
$$\sigma_2(2), \sigma_2\sigma_1\sigma_2(2), \ldots, (\sigma_2\sigma_1)^m(2) \tag{A.21}$$

Oba ciągi są różnowartościowe aż do momentu, w którym wystąpi w nich 3. Jeśli bowiem -

$$(\sigma_1\sigma_2)^q(2) = (\sigma_1\sigma_2)^m(2), \quad q > m,$$

to mamy stąd -

$$(\sigma_1\sigma_2)^{q-m}(2) = 2 \;\text{lub}\; \sigma_1\sigma_2(\sigma_1\sigma_2)^{q-m-1}(2) = 2 \;\text{lub}$$
$$\sigma_1(\sigma_1\sigma_2)^{q-m-1}(2) = 2 \;\text{lub}\; (\sigma_1\sigma_2)^{q-m-1}(2) = 3, \tag{A.22}$$

co sprzeczne jest z założeniem. Ponieważ ilość elementów permutacji jest skończona to istnieją także liczby q,m takie, że :

$$(\sigma_1\sigma_2)^q(2) = 3, \quad \sigma_2(\sigma_1\sigma_2)^m(2) = 3.$$

Na mocy przytoczonych argumentów wyjściowym permutacjom σ_1, σ_2 (A.15) przyporządkować można permutacje $g_1(\sigma_1,\sigma_2)$, $g_2(\sigma_1,\sigma_2)$ w następujący sposób :

$$g_1(\sigma_1,\sigma_2) = \begin{cases} \sigma_1(1), 1, \sigma_2^{-1}(3), \sigma_1(4) \ldots \sigma_2^{-1}(\sigma_2(\sigma_1\sigma_2)^r(2)) \ldots \sigma_1(N) \\ \qquad \text{dla } \sigma_2(\sigma_1\sigma_2)^m(2) = 3 \\ \sigma_1(1), 1, 3, \ldots, \sigma_2^{-1}(\sigma_2(\sigma_1\sigma_2)^r(2)) \ldots \sigma_1(N) \\ \qquad \text{dla } (\sigma_1\sigma_2)^q(2) = 3 \end{cases} \tag{A.23}$$

http://rcin.org.pl

$$g_2(\sigma_1,\sigma_2) = \begin{cases} 1,2,3,\sigma_2(4)\ldots\sigma_1^{-1}((\sigma_1\sigma_2)^r(2))\ldots\sigma_2(N) \\ \qquad\qquad \text{dla } \sigma_2(\sigma_1\sigma_2)^m(2) = 3 \\ 1,2,\sigma_1^{-1}(3)\ldots\sigma_1^{-1}((\sigma_1\sigma_2)^r(2))\ldots\sigma_2(N) \\ \qquad\qquad \text{dla } (\sigma_1\sigma_2)^q(2) = 3 \end{cases} \tag{A.23}$$

Permutacje g_1, g_2 należą do odpowiednich zbiorów P^3_{12}, P^4 dla $m<q$ oraz P^4_{12}, P^3 dla $q<m$. Dodatkowo spełniona jest równość :

$$\frac{\varepsilon_{12}\varepsilon_{33}}{\varepsilon_{13}\varepsilon_{23}}\, f(\sigma_1)f(\sigma_2) = f(g_1)f(g_2) \quad . \tag{A.24}$$

Nie sprawia kłopotu wykazanie, że odwzorowanie określone przez (A.23) jest wzajemnie jednoznaczne oraz zachodzi tożsamość :

$$\operatorname{sgn}(\sigma_1)\operatorname{sgn}(\sigma_2) = \begin{cases} \operatorname{sgn}(g_1)\operatorname{sgn}(g_2) & m< q \\ -\operatorname{sgn}(g_1)\operatorname{sgn}(g_2) & m> q \end{cases} \quad . \tag{A.25}$$

Uzyskane wyniki można w prosty sposób uogólnić na przypadek $n\neq 3$, $i\neq 1$, $j\neq 2$. Pozwala to wzór (A.14) przedstawić w postaci :

$$\operatorname{sgn}(\sigma_1)\operatorname{sgn}(\sigma_2)f(\sigma_1)f(\sigma_2)\frac{\varepsilon_{nn}\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_{in}\varepsilon_{nj}} = \begin{cases} \operatorname{sgn}(g_1)\operatorname{sgn}(g_2)f(g_1)f(g_2) \\ \qquad\qquad \text{dla } (\sigma_1\sigma_2)^q(j)=n \\ -\operatorname{sgn}(g_1)\operatorname{sgn}(g_2)f(g_1)f(g_2) \\ \qquad\qquad \text{dla } (\sigma_2\sigma_1)^m(j)=n \end{cases} \tag{A.26}$$

http://rcin.org.pl

gdzie - $g_1 \in G_1^+ \subset P_{ij}^n$, $g_2 \in G_2^+ \subset P^{n+1}$ w pierwszym przypadku oraz $g_1 \in G_1^- \subset P_{ij}^{n+1}$, $g_2 \in G_2^- \subset P^n$ w drugim przypadku.

Powróćmy teraz do wzoru (A.13). Występujące w nim sumowanie po parach (σ_1, σ_2) zastąpić można przez sumowanie po parach (g_1, g_2). Po wymnożeniu (A.13) przez czynnik $\varepsilon_{nn}\varepsilon_{ij}/(\varepsilon_{in}\varepsilon_{nj})$ otrzymujemy:

$$\frac{\varepsilon_{nn}\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_{in}\varepsilon_{nj}} A_{in}^{(n+1)} A_{nj}^{(n+1)} = \sum_{(g_1,g_2)\in G_1^+ \times G_2^+} \operatorname{sgn}(g_1)\operatorname{sgn}(g_2) f(g_1) f(g_2) - \sum_{(g_1,g_2)\in G_1^- \times G_2^-} \operatorname{sgn}(g_1)\operatorname{sgn}(g_2) f(g_1) f(g_2) \tag{A.27}$$

Szczegółowa analiza postaci permutacji g_1, g_2 wskazuje, że :

$$G_1^+ = P_{ij}^n - P_{ij}^{n+1} \quad , \quad G_1^- = P_{ij}^{n+1}$$
$$G_2^+ = P^{n+1} \quad , \quad G_2^+ = P^n - P^{n+1} \; . \tag{A.28}$$

Wykorzystanie w (A .27) wzorów (A.28)prowadzi do równości :

$$\frac{\varepsilon_{nn}\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_{in}\varepsilon_{nj}} A_{in}^{(n+1)} A_{nj}^{(n+1)} = \sum_{(g_1,g_2)\in P_{ij}^n \times P^{n+1}} \operatorname{sgn}(g_1)\operatorname{sgn}(g_2) f(g_1) f(g_2) - \sum_{(g_1,g_2)\in P_{ij}^{n+1} \times P^n} \operatorname{sgn}(g_1)\operatorname{sgn}(g_2) f(g_1) f(g_2) =$$
$$= A_{ij}^{(n)} A^{(n+1)} - A_{ij}^{(n+1)} A^{(n)} \tag{A.29}$$

http://rcin.org.pl

Jak łatwo widać tożsamość (A.29) kończy dowód tożsamości (A.11), a tym samym potwierdza prawidłowość rozwiązania (A.3) równania rekurencyjnego (A.1).

http://rcin.org.pl

DODATEK B

Niech ε będzie macierzą symetryczną o wymiarach N×N, D_{ij} - dopełnieniem algebraicznym wyrazu i,j macierzy ε zaś D_{ij}^{kl} wyznacznikiem macierzy powstałej przez wykreślenie z macierzy ε wierszy i,k oraz kolumn j,l pomnożonym przez $(-1)^{i+j+k+l}$. Jak łatwo widać rozwijając D_{ij} względem dowolnego wiersza n ($n \neq i$) otrzymujemy :

$$D_{ij} = \mathrm{sgn}(i-n) \sum_{m \neq j} \mathrm{sgn}(j-m)\varepsilon_{nm} D_{ij}^{nm} \quad . \qquad (B.1)$$

Równocześnie z podstawowych własności wyznacznika wynika, że dla $r \neq n,i$:

$$0 = \mathrm{sgn}(i-n) \sum_{m \neq j} \mathrm{sgn}(j-m)\varepsilon_{rm} D_{ij}^{nm} \quad . \qquad (B.2)$$

Jeśli r=i, $n \neq i$ mamy zaś :

$$\mathrm{sgn}(i-n) \sum_{m \neq j} \mathrm{sgn}(j-m)\varepsilon_{im} D_{ij}^{nm} = \mathrm{sgn}(i-n) \sum_{m \neq j} \mathrm{sgn}(j-m)\varepsilon_{im} D_{nj}^{im} = D_{nj} \,. \qquad (B.3)$$

Tożsamość (B.3) wynika z symetrii D_{ij}^{nm} względem przestawienia jednego z górnych wskaźników z odpowiadającym mu wskaźnikiem dolnym oraz z własności (B.1).

Zauważmy, że sumowanie we wzorach (B.1-3) rozszerzyć można do wszystkich wskaźników. Mamy bowiem $\mathrm{sgn}(j-m) = 0$ dla m=j.

http://rcin.org.pl

Ostatecznie (B.1-3) zapisać możemy w postaci następującej równości:

$$D_{ij}\delta_{rn} - D_{nj}\delta_{ri} = \sum_{m}^{N} \varepsilon_{rm}\,\mathrm{sgn}(i-n)\,\mathrm{sgn}(j-m)\,D_{ij}^{nm}\ ,\ \text{dla } n\neq i \tag{B.4}$$

Pomnóżmy obie strony tożsamości (B.4) przez $(\varepsilon^{-1})_{kr}$ a następnie dokonajmy sumowania po r=1...N. Otrzymujemy wówczas :

$$\sum_{r}^{N} \left[D_{ij}\delta_{rn} - D_{nj}\delta_{ri} \right] (\varepsilon^{-1})_{kr} = \sum_{m}^{N} \left[\sum_{r}^{N} (\varepsilon^{-1})_{kr}\varepsilon_{rm} \right] \mathrm{sgn}(i-n)\,\mathrm{sgn}(j-m)\,D_{ij}^{nm} \tag{B.5}$$

Stąd po elementarnych przekształceniach dostajemy :

$$D_{ij}(\varepsilon^{-1})_{kn} - D_{nj}(\varepsilon^{-1})_{ki} = \mathrm{sgn}(i-n)\,\mathrm{sgn}(j-m)\,D_{ij}^{nk}\ . \tag{B.6}$$

Wykorzystując postać wyrazów macierzy ε^{-1} oraz ich symetrie mamy z (B.6) :

$$D_{kn}D_{ij} - D_{nj}D_{ik} = \mathrm{sgn}(i-n)\,\mathrm{sgn}(j-m)\,\det\varepsilon\ D_{ij}^{nk}\ . \tag{B.7}$$

Własność (B.7) macierzy jest cenna ze względu na jej dalsze zastosowania (patrz dodatki C,D).

http://rcin.org.pl

DODATEK C

Zajmiemy się udowodnieniem tożsamości (III.11) dotyczącej macierzy ε określonej wzorem (III.10).

Jak łatwo widać z określenia (III.10) oraz elementarnych własności różniczkowania wyznacznika macierzy względem jej wyrazów [42] zachodzi równość :

$$\frac{\partial \det\varepsilon}{\partial x_{ij}} = \frac{D_{ii} + D_{jj} - 2D_{ij}}{l_{ij}} a_s. \qquad (C.1)$$

Z (C.1) w oczywisty sposób otrzymujemy :

$$\frac{\partial \ln \det\varepsilon}{\partial x_{ij}} = \frac{D_{ii} + D_{jj} - 2D_{ij}}{\det\varepsilon \; l_{ij} / a_s} = \frac{(\varepsilon^{-1})_{ii} + (\varepsilon^{-1})_{jj} - 2(\varepsilon^{-1})_{ij}}{l_{ij} / a_s} = a_{mm} \qquad (C.2)$$

Zgodnie z definicją (III.7) wskaźnik m odpowiada łańcuchowi łączącemu węzły i,j.

Podobnie jak (C.1) pokazać można, że :

$$\frac{\partial D_{ij}}{\partial x_{kl}} = \left[\operatorname{sgn}(k-i)\operatorname{sgn}(k-j) D_{ij}^{kk} + \operatorname{sgn}(l-i)\operatorname{sgn}(l-j) D_{ij}^{ll} - \operatorname{sgn}(l-i)\operatorname{sgn}(k-j) D_{ij}^{lk} - \operatorname{sgn}(k-i)\operatorname{sgn}(l-j) D_{ij}^{kl} \right] \frac{a_s^2}{l_{ij} l_{kl}} \qquad (C.3)$$

gdzie D_{ij}^{kl} jest wyznacznikiem macierzy powstałej z ε przez wykreślenie wierszy i,k oraz kolumn j,l pomnożonym przez $(-1)^{i+k+j+l}$.

http://rcin.org.pl

Na mocy tożsamości (B.7) mamy stąd :

$$\frac{\partial D_{ij}}{\partial x_{kl}} \det\varepsilon = \left[D_{ij}(D_{kk} + D_{ll} - 2D_{kl}) + D_{ik}D_{jl} + D_{il}D_{jk} - D_{ik}D_{jk} - D_{il}D_{jl} \right] \frac{a_s}{l_{kl}} \tag{C.4}$$

Wykorzystując własności (C.1), (C.4) dostajemy :

$$\det\varepsilon \frac{\partial^2 \det\varepsilon}{\partial x_{kl}\partial x_{ij}} = \det\varepsilon \frac{\partial}{\partial x_{kl}} (D_{ii} + D_{jj} - 2D_{ij}) \frac{a_s}{l_{ij}} =$$

$$= \frac{a_s^2}{l_{ij}l_{kl}} \Big[D_{il}D_{kk} - D_{ik} + D_{ii}D_{ll} - D_{il} - D_{ii}D_{kl} + D_{ik}D_{il} - D_{ii}D_{kl} + D_{ik}D_{ll} +$$

$$+ D_{jj}D_{kk} - D_{jk} + D_{jj}D_{ll} - D_{jl} - D_{jj}D_{kl} + D_{jl}D_{kj} - D_{jj}D_{lk} + D_{jk}D_{jl} -$$

$$- 2(D_{ij}D_{kk} - D_{ik}D_{jk} + D_{ij}D_{ll} - D_{il}D_{jl} - D_{ij}D_{kl} + D_{il}D_{kj} - D_{ij}D_{ik} +$$

$$+ D_{ik}D_{ij}) \Big] \quad . \tag{C.5}$$

Po przegrupowaniu i redukcji wyrazów podobnych tożsamość (C.5) przyjmuje postać :

$$\det\varepsilon \frac{\partial^2 \det\varepsilon}{\partial x_{kl}\partial x_{ij}} = -(D_{ik} + D_{jl} - D_{il} - D_{jk})^2 \frac{a_s^2}{l_{ij}l_{kl}} + P \quad ,$$

http://rcin.org.pl

$$P = \frac{(D_{ii} + D_{jj} - 2D_{ij})(D_{kk} + D_{ll} - 2D_{kl})}{l_{ij}\, l_{kl}} a_s^2 \quad . \qquad (C.6)$$

Niech wskaźniki m,n odpowiadają łańcuchom łączącym odpowiednio węzły i,j oraz k,l. Zgodnie z definicją (III.7) otrzymujemy z (C.6) :

$$\det\varepsilon \frac{\partial^2 \det\varepsilon}{\partial x_m \partial x_n} = -a_{mn}^2 \det\varepsilon + \frac{\partial \det\varepsilon}{\partial x_m} \frac{\partial \det\varepsilon}{\partial x_n} \quad . \qquad (C.7)$$

Skąd po elementarnym przekształceniu mamy :

$$a_{mn}^2 = \frac{\frac{\partial \det\varepsilon}{\partial x_m} \frac{\partial \det\varepsilon}{\partial x_n} - \det\varepsilon \frac{\partial^2 \det\varepsilon}{\partial x_m \partial x_n}}{\det^2 \varepsilon} = - \frac{\partial^2}{\partial x_n \partial x_m} \ln \det\varepsilon \quad . \qquad (C.8)$$

W ten sposób dowiedziona została tożsamość (III.11).

http://rcin.org.pl

DODATEK D

Niech i,j,k będą numerami łańcuchów łączących odpowiednio węzły i_1,i_2,j_1,j_2 oraz k_1,k_2. Zgodnie z określeniem (III.7) współczynnik a_{ij} wyrazić można w następujący sposób :

$$a_{ij} = \frac{D_{i_1j_1} + D_{i_2j_2} - D_{i_1j_2} - D_{i_2j_1}}{\det\varepsilon \sqrt{l_{i_1i_2}l_{j_1j_2}}} a_s \quad . \tag{D.1}$$

Wykorzystując tożsamość (C.4) pochodną $\partial a_{ij}/\partial x_k$ przedstawić możemy w postaci :

$$\frac{\partial a_{ij}}{\partial x_k} = \frac{\partial a_{ij}}{\partial x_{k_1k_2}} = \frac{a_s^2}{l_{k_1k_2}\sqrt{l_{i_1i_2}l_{j_1j_2}}} D_{i_1j_1}(D_{k_1k_1} + D_{k_2k_2} - 2D_{k_1k_2}) +$$

$$+ D_{i_1k_1}D_{j_1k_2} + D_{i_1k_2}D_{j_1k_1} - D_{i_1k_1}D_{j_1k_1} - D_{i_1k_2}D_{j_1k_2} +$$

$$+ D_{i_2j_2}(D_{k_1k_1} + D_{k_2k_2} - 2D_{k_1k_2}) + D_{i_2k_1}D_{j_2k_2} + D_{i_2k_2}D_{j_2k_1} -$$

$$- D_{i_2k_1}D_{j_2k_1} - D_{i_2k_2}D_{j_2k_2} - D_{i_1j_2}(D_{k_1k_1} + D_{k_2k_2} - 2D_{k_1k_2}) -$$

$$- D_{i_1k_1}D_{j_2k_2} - D_{i_1k_2}D_{j_2k_1} + D_{i_1k_1}D_{j_2k_1} + D_{i_1k_2}D_{j_2k_2} -$$

$$- D_{i_2j_1}(D_{k_1k_1} + D_{k_2k_2} - 2D_{k_1k_2}) - D_{i_2k_1}D_{j_1k_2} - D_{i_2k_2}D_{j_2k_1} +$$

$$+ D_{i_2k_2}D_{j_1k_2} - (D_{i_1j_1} + D_{i_2j_2} - D_{i_1j_2} - D_{i_2j_1})(D_{k_1k_1} + D_{k_2k_2} -$$

$$- 2D_{k_1k_2}) \frac{1}{\det^2\varepsilon} \tag{D.2}$$

http://rcin.org.pl

Po elementarnych przekształceniach z (D.2) otrzymujemy :

$$\frac{\partial a_{ij}}{\partial x_k} = - \frac{D_{i_1k_1} + D_{i_2k_2} - D_{i_1k_2} - D_{i_2k_1}}{\det^{\varepsilon} \sqrt{l_{i_1i_2l_{k_1k_2}}} \; / \, a_s} \; \frac{D_{j_1k_1} + D_{j_2k_2} - D_{j_1k_2} - D_{j_2k_1}}{\det^{\varepsilon} \sqrt{l_{j_1j_2l_{k_1k_2}}} \; / \, a_s}$$

(D.3)

Wykorzystanie w (D.3) określenia (C.1) automatycznie kończy dowód tożsamości (III.15). Mamy -

$$\frac{\partial a_{ij}}{\partial x_k} = - a_{ik} a_{jk} \quad .$$

http://rcin.org.pl

DODATEK E

Dowiedziemy, że dla omawianego typu macierzy określonych wzorem (III.10) zachodzi następująca równość :

$$\frac{\partial^n \det\varepsilon}{\partial x_1 \partial x_2 \ldots \partial x_n} = \det\varepsilon \, \det A_n \quad , \tag{E.1}$$

gdzie A_n jest macierzą powstałą z macierzy współczynników a_{ik} poprzez pozostawienie jedynie n pierwszych wierszy i kolumn. Dowód tożsamości (E.1) przeprowadzimy metodą indukcji matematycznej.

Sprawdzenie prawdziwości (E.1) dla n=1 jest natychmiastowe. Mamy :

$$\frac{\partial \det\varepsilon}{\partial x_1} = \frac{\frac{\partial \det\varepsilon}{\partial x_1}}{\det\varepsilon} \det\varepsilon = a_{11} \det\varepsilon \quad . \tag{E.2}$$

Załóżmy, że równość (E.1) jest prawdziwa dla n=k. Dla n=k+1 otrzymujemy :

$$\frac{\partial^{k+1} \det\varepsilon}{\partial x_1 \partial x_2 \ldots \partial x_{k+1}} = \frac{\partial}{\partial x_{k+1}} \left[\det\varepsilon \, \det A_k \right] = \det\varepsilon \left[a_{k+1} \det A_k + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial \det A_k}{\partial x_{k+1}} \right] = \det\varepsilon \left[a_{k+1} \det A_k + \sum_{i,j}^{N} \frac{\partial \det A_k}{\partial a_{ij}} \frac{\partial a_{ij}}{\partial x_{k+1}} \right] . \tag{E.3}$$

http://rcin.org.pl

W dodatku D dowiedziona została następująca tożsamość :

$$\frac{\partial a_{ij}}{\partial x_1} = a_{i1}a_{j1} \,. \tag{E.4}$$

Jej wykorzystanie prowadzi z (E.3) do równości :

$$\frac{\partial^{k+1}\det\varepsilon}{\partial x_1 \partial x_2 \ldots \partial x_{k+1}} = \det\varepsilon \left[a_{k+1}\det A_k - \sum_{i,j}^{N} \frac{\partial \det A_k}{\partial a_{ij}} a_{i,k+1}a_{j,k+1} \right]. \tag{E.5}$$

Z prostego rachunku wynika, że wyrażenie w nawiasie kwadratowym (E.5) jest rozwinięciem względem k+1 wiersza oraz k+1 kolumny wyznacznika $\det A_{k+1}$. Stąd :

$$\frac{\partial^{k+1}\det\varepsilon}{\partial x_1 \partial x_2 \ldots \partial x_{k+1}} = \det\varepsilon \, \det A_{k+1} \,. \tag{E.6}$$

Na mocy zasady indukcji matematycznej możemy wnosić słuszność wzoru (E.1).

Zmieniając numerację łańcuchów tak, aby łańcuchy $i_1, i_2, \ldots i$ miały numery 1,2...n dowodzimy łatwo, że :

$$\frac{\partial^{n}\det\varepsilon}{\partial x_{i_1} \partial x_{i_2} \ldots \partial x_{i_n}} = \det\varepsilon \, \det A_{i_1 i_2 \ldots i_n} \,, \tag{E.7}$$

gdzie $A_{i_1 i_2 \ldots i_n}$ jest macierzą powstałą z macierzy A przez wykreślenie wszystkich wierszy i kolumn oprócz tych o numerach $i_1, i_2, \ldots, i_n$.

http://rcin.org.pl