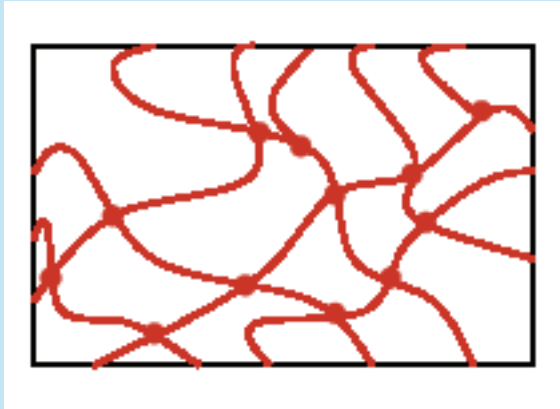


**Высокоэластичность
полимерных
сеток.**

Полимерные сетки.

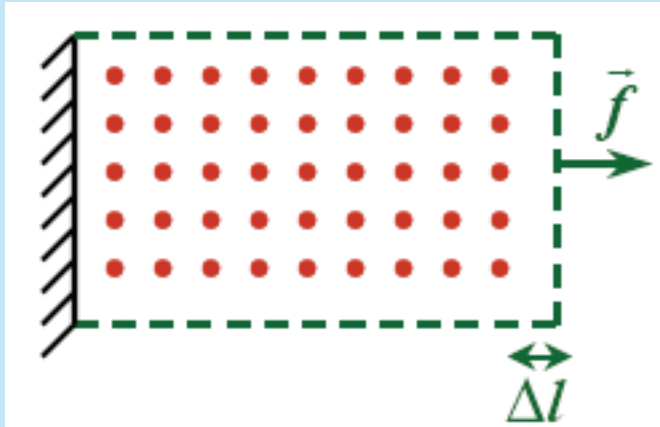


Полимерные сетки состоят из длинных полимерных цепей, **сшитых** между собой и образующих тем самым **гигантскую трехмерную макромолекулу**.

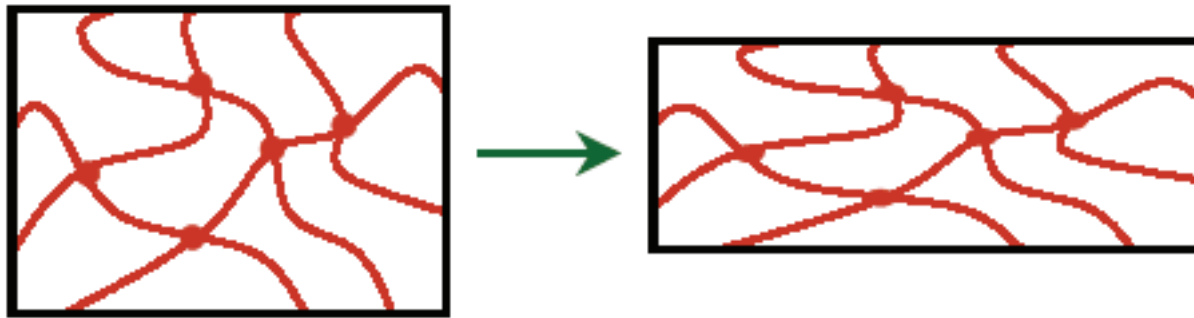
Все полимерные сетки, за исключением находящихся в кристаллическом или стеклообразном состоянии, обладают свойством **высокоэластичности**, т.е. **способностью претерпевать большие обратимые деформации под действием сравнительно малых внешних сил**.

Высокоэластичность - наиболее яркое проявление специфических свойств полимерных материалов, ее природа связана с фундаментальными свойствами идеальных полимерных цепей, обсуждавшимися в прошлой лекции.

Молекулярная природа ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТИ.



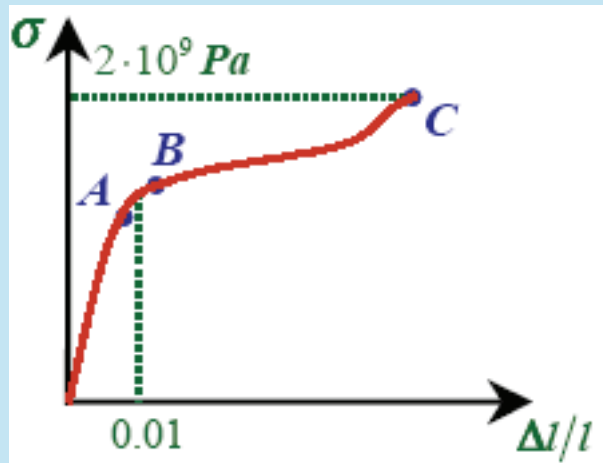
Упругость обычных твердых тел связана с изменением равновесного расстояния между молекулами и, соответственно, **внутренней энергии** образца.



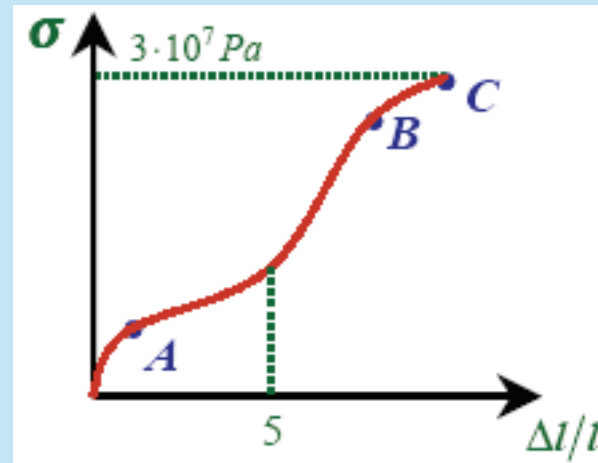
Упругость резины и других полимерных сеток складывается из упругостей отдельных субцепей, сшитых в сетку. Растяжение меняет равновесное расстояние между концами субцепей, переводя их из более вероятного состояния в менее вероятное. Таким образом, эластичность резин имеет **энтропийную природу**.

Типичные зависимости растяжения от приложенной силы.

для стали



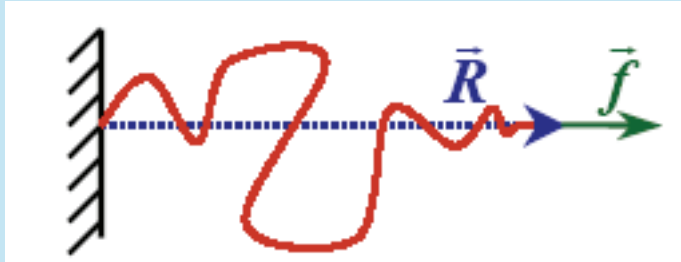
для резины



А - граница зоны линейных деформаций,
В - граница зоны обратимых деформаций,
С - точка разрыва.

- типичные значения относительного растяжения $\Delta l/l$ для резины значительно больше;
- типичные значения напряжения σ значительно больше для стали;
- характерные значения модуля Юнга для стали больше примерно на 5-6 порядков ($E \approx 10^{11} \text{ Pa}$ и $10^5 - 10^6 \text{ Pa}$, соответственно);
- для стали граница области обратимых деформаций почти совпадает с границей области линейности, для резин существует широкая область нелинейных обратимых деформаций;
- для стали существует широкая область пластических деформаций, для резины она почти отсутствует.

Упругость одиночной цепи.



Энергия идеальной цепи равна нулю.

Под действием внешней силы цепь растягивается и принимает менее вероятную конформацию, ее энтропия уменьшается.

Таким образом, упругость имеет чисто энтропийную природу.

Следуя Больцману, запишем энтропию в виде

$$S(\vec{R}) = k \ln W_N(\vec{R})$$

где k - константа Больцмана, $W_N(\vec{R})$ - количество возможных конформаций цепи при заданном расстоянии между концами \vec{R} . Очевидно,

$$W_N(\vec{R}) = \text{const} \times P_N(\vec{R})$$

Упругость одиночной цепи.

Итак,

$$S(\vec{R}) = k \ln P_N(\vec{R}) + const$$

где

$$P_N(\vec{R}) = (2\pi Ll/3)^{-3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Ll}\right)$$

Следовательно,

$$S_N(\vec{R}) = -\frac{3kR^2}{2Ll} + const$$

И для свободной энергии F

$$F = E - TS = -TS = \frac{3kTR^2}{2Ll} + const$$

Наконец, сила равна производной от свободной энергии по координате:

$$\vec{f} = \frac{\partial F}{\partial \vec{R}} = \frac{3kT}{Ll} \vec{R}$$

Упругость одиночной цепи.

$$\vec{f} = \frac{\partial F}{\partial \vec{R}} = \frac{3kT}{Ll} \vec{R}$$

Удлинение цепи сонаправленно приложенной силе и пропорционально ей: $\vec{f} \sim \vec{R}$ (закон Гука).

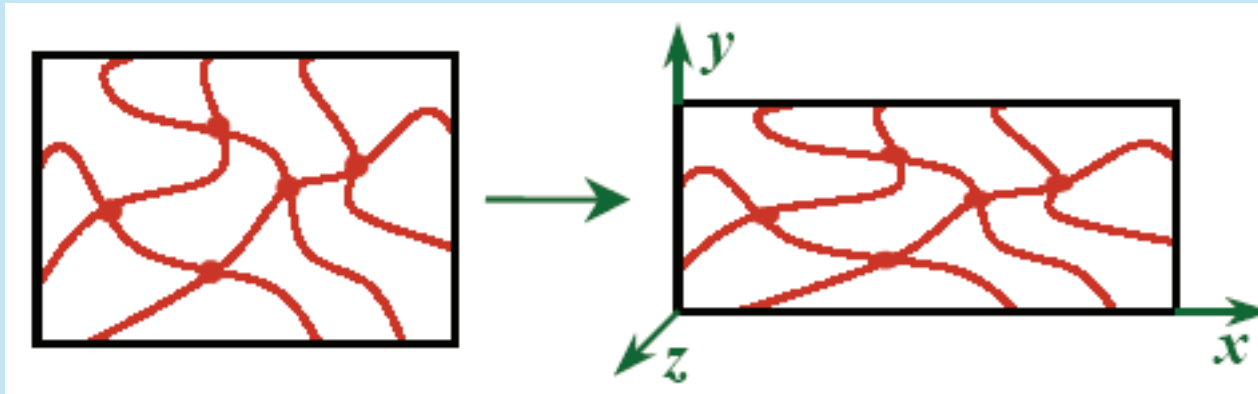
Модуль упругости $3kT/Ll$ обратно пропорционален длине цепи L , следовательно, для длинных цепей он очень мал.

Длинные полимерные цепи очень чувствительны к внешним воздействиям.

Модуль упругости пропорционален kT и растет с ростом температуры. Это указывает на энтропийную природу упругости.

Границы применимости: растяжение должно быть достаточно мало ($R \ll L$), чтобы $P_N(\vec{R})$ можно было считать гаусовым.

Упругость полимерной сетки.



Рассмотрим плотно упакованную систему сшитых полимерных цепей. Будем считать цепи свободно-сочлененными, длина сегмента l , контурная длина цепи L .

Пусть деформация образца вдоль главных осей x, y, z равна $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$, соответственно, т.е. размеры образца вдоль этих осей равны

$$a_x = \lambda_x a_{x0}, a_y = \lambda_y a_{y0}, a_z = \lambda_z a_{z0}$$

Предположение аффинности: будем считать что сетка преобразуется аффинно, т.е. координаты каждого вектора, соединяющего концы цепи $\{R_{x0}, R_{y0}, R_{z0}\}$ при растяжении домножаются на те же самые множители $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$.

Теорема Флори.

Мы говорили до сих пор только об идеальных цепях, в которых звенья, расположенные далеко друг от друга вдоль по цепи, не взаимодействуют между собой. В реальных цепях это, конечно, не так. Поэтому встает вопрос: можно ли использовать результат, полученный для **идеальной цепи** при вычислении упругости **реальной сетки**? Ответ на него дает так называемая

Теорема Флори: статистические свойства цепей в полимерном расплаве совпадают со свойствами идеальных цепей.

Объяснение этого на первый взгляд парадоксального утверждения состоит в том, что в расплаве **любое звено** каждой цепи **всегда плотно окружено другими** звеньями, из-за этого все направления оказываются полностью равноправными. Скажем, сближение с одним из “своих” звеньев всегда полностью компенсируется одновременным удалением от звеньев чужих цепей.

Упругость полимерной сетки.

Итак, изменение свободной энергии одной субцепи при изменении расстояния между точками сшивки равно

$$\begin{aligned}\Delta f &= \frac{3kT}{2Ll} (R^2 - R_0^2) = \frac{3kT}{2Ll} \left((R_x^2 - R_{x0}^2) + (R_y^2 - R_{y0}^2) + (R_z^2 - R_{z0}^2) \right) = \\ &= \frac{3kT}{2Ll} \left\{ R_{x0}^2 (\lambda_x^2 - 1) + R_{y0}^2 (\lambda_y^2 - 1) + R_{z0}^2 (\lambda_z^2 - 1) \right\}\end{aligned}$$

Для всего образца в целом изменение свободной энергии равно

$$\Delta F = \nu V \langle \Delta f \rangle$$

где ν - число цепей в единице объема, а V - объем образца:

$$\Delta F = \frac{3kT}{2Ll} \nu V \left\{ (\lambda_x^2 - 1) \langle R_{x0}^2 \rangle + (\lambda_y^2 - 1) \langle R_{y0}^2 \rangle + (\lambda_z^2 - 1) \langle R_{z0}^2 \rangle \right\}$$

И, поскольку $\langle R_{x0}^2 \rangle = \langle R_{y0}^2 \rangle = \langle R_{z0}^2 \rangle = \langle R_0^2 \rangle / 3 = Ll/3$, получаем

$$\Delta F = \frac{1}{2} kT \nu V (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

Упругость полимерной сетки.

$$\Delta F = \frac{1}{2} kT \nu V (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

Заметим, что полученный результат не зависит от параметров L и l , описывающих индивидуальную субцепь. Это указывает на то, что полученная теория **универсальна**: она не чувствительна ни к микроскопическим деталям гибкости цепей, ни к конкретной величине их **контурной длины** и **куновского сегмента**, ни к моно- или полидисперсности субцепей в образце. Если мы взглянем на вычисления еще раз, мы увидим, что единственный факт, который мы существенно использовали - это то, что **субцепи идеальны** и для них верно гауссово распределение $P_N(\vec{R})$.

Таким образом, **границы применимости** теории: рассматривается **расплав** субцепей (нет растворителя), **сетка не слишком плотно сшита** и **растяжения достаточно малы** (даже самые короткие субцепи остаются гауссовыми). Кроме того, мы пренебрегли **топологическими зацеплениями** между цепями.

Одноосное растяжение.

$$\Delta F = \frac{1}{2} kT \nu V (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

Рассмотрим приложение этой формулы к одноосному растяжению ($\lambda_x = \lambda > 1$) или сжатию ($\lambda_x = \lambda < 1$) образца вдоль оси x .

Для резин с хорошей точностью выполняется **условие несжимаемости**: их модуль всестороннего сжатия мало отличается от такого же модуля для низкомолекулярных веществ (всестороннее сжатие неизбежно вызывает сокращение расстояния между молекулами), в то время как модуль Юнга меньше на 5-6 порядков.

Поэтому можно считать, что

$$V_0 = V = \lambda_x a_{x0} \lambda_y a_{y0} \lambda_z a_{z0} = \lambda_x \lambda_y \lambda_z V_0; \quad \lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$$

А следовательно, учитывая соображения симметрии

$$\lambda_y = \lambda_z = 1/\sqrt{\lambda}$$

Одноосное растяжение.

$$\text{Итак, } \Delta F = \frac{1}{2} kT \nu V \left\{ \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right\}$$

Отсюда для напряжения σ получаем:

$$\sigma = \frac{1}{a_{y0} a_{z0}} \frac{\partial F}{\partial a_x} = \frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial \lambda} \Rightarrow \sigma = kT \nu \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

Таким образом, модуль Юнга равен $E = 3kT\nu$

Для слабо сшитых цепей его величина мала, т.к. $\nu \sim 1/N\nu$ где ν - объем одного звена. В этом и состоит причина высокоэластичности сеток.

Аналогичным образом можно получить формулы для других типов деформаций - сдвига, кручения и т.д.

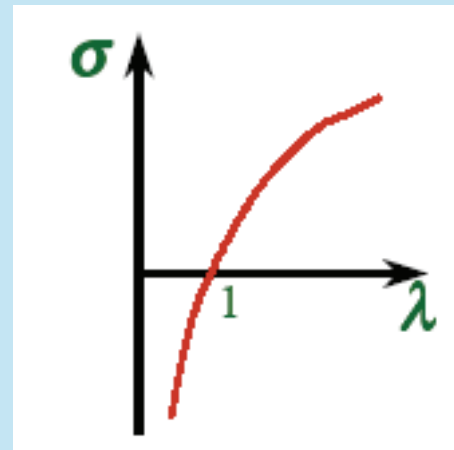
Еще раз повторим, что полученный результат - универсален, он не зависит от микроскопических деталей устройства цепи. Причина этого в том, что энтропийная упругость связана со свойствами цепи на больших масштабах.

Одноосное растяжение.

$$\sigma = kT \nu \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

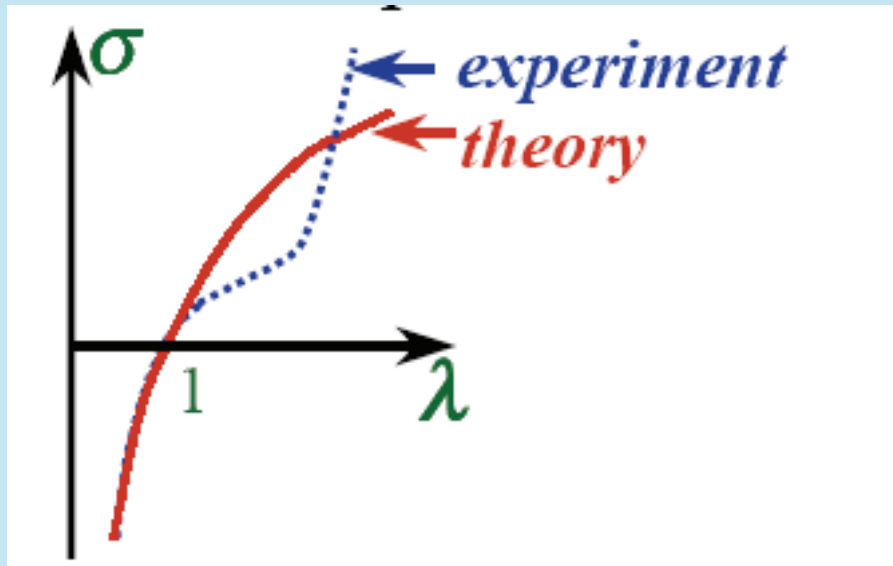
Другие важные выводы:

Выражение для зависимости напряжения от растяжения существенно нелинейно:



Если $\sigma = const > 0$ и температура T увеличивается, растяжение λ уменьшается. Таким образом, **резины сжимаются при нагревании**, в отличие от газов и кристаллических твердых тел. Это свойство связано с **энтропийной природой упругости** резин. Аналогично, **при адиабатическом расширении резины нагреваются**.

Сравнение с экспериментом.



$0.4 < \lambda < 1.2$ Отличное согласие с экспериментом

$1.2 < \lambda < 5$ Предсказанное напряжение заметно больше экспериментально наблюдаемого.

Причина - неучет зацеплений между субцепями.

$\lambda > 5$ Предсказанное напряжение существенно меньше наблюдаемого.

Причина - конечная растяжимость субцепей.