

- 5.53 — tworzywa sztuczne,  
polimery  
7.71 — mechanika statystyczna  
7.77 — termodynamika

**Janusz Walasek**

**ODDZIAŁYWANIA DIPOLOWE  
W SIECIACH POLIMEROWYCH**

30/1985

**WARSZAWA 1985**

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 8 maja 1985 r.



Panu Profesorowi  
dr hab. Andrzejowi Ziabickiemu  
oraz Panom dr dr  
Leszkowi Jareckiemu  
i Michałowi Kościowi  
serdecznie dziękuję za szereg  
wnikliwych uwag i dyskusji,  
dzięki którym mogła powstać  
niniejsza praca.

Janusz Walasek



Na prawach rękopisu

---

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN  
Nakład 140 egz. Ark.wyd. 1,13 Ark.druk. 2,5  
Oddano do drukarni w sierpniu 1985 r.  
Nr zamówienia 470/85.

---

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,  
ul. Śniadeckich 8

<http://rcin.org.pl>

Janusz Walasek  
Zakład Fizyki  
Wyższa Szkoła Inżynierska  
w Radomiu

## ODDZIAŁYWANIA DIPOLOWE W SIECIACH POLIMEROWYCH

### STRESZCZENIE

Własności fizyczne usieciowanych polimerów są zależne nie tylko od efektów entropowych, ale również od oddziaływań energetycznych dalszego zasięgu. W celu wyznaczenia funkcji termodynamicznych układu z oddziaływaniami konieczne jest rozszerzenie klasycznej metody wyznaczania maksymalnej liczby mikrostanów przy geometrycznym warunku na powiązanie segmentów statystycznych w łańcuchu o warunek stałej energii układu w równowadze termicznej z otoczeniem. Prowadzi to do modyfikacji funkcji opisujących statystykę konformacyjną układu poprzez wprowadzenie do nich energii oddziaływań pomiędzy segmentami oraz funkcji termodynamicznych opisujących makroskopowe własności układu.

Rozważono model układu opisywany przez tetraedr Flory'ego-Rehnera z uwzględnieniem oddziaływań dipolowych pomiędzy segmentami statystycznymi łańcuchów w układzie. Zastosowano metodę uśrednionego, samouzgodnionego pola molekularnego. Efekty oddziaływań dipolowych modyfikują statystykę układu oraz jego energię swobodną. Energię deformacji układu zdefiniowano poprzez różnicę energii swobodnej pomiędzy stanem zdeformowanym i niezdeformowanym. Oddziaływania dipolowe wprowadzają, do równania konstytutywnego wyraży nieliniowe ze względu na deformację. W odróżnieniu od równania konstytutywnego uzyskanego na bazie efektów czysto entropowych, jest to potwierdzone jakościowo przez doświadczanie dla określonego zakresu intensywności oddziaływań. Ze względu na brak możliwości orientowania segmentów poprzez zewnętrzną deformację dla sieci łańcuchów o nieskończonej długości, wpływ oddziaływań dipolowych pomiędzy segmentami na statystykę i własności makroskopowe znika przy nieograniczonym wzroście liczby segmentów w łańcuchu. Dla układów bardzo długich łańcuchów główną rolę odgrywają efekty entropowe.



## WSTĘP

W układach polimerowych rozróżniamy zasadniczo dwa typy oddziaływań, które determinują ich własności fizyczne. Pierwsze - to wiązania chemiczne, o energiach rzędu 50 - 100 kcal/mol, które głównie odpowiadają za powstanie łańcuchów polimerowych i ich strukturę chemiczną. Będą one nazywane w dalszym ciągu pracy oddziaływaniami pierwszego rzędu.

Drugi rodzaj oddziaływań ujawnia się po wysyceniu wszystkich wartościowości pierwszorzędowych i utworzeniu trwałej cząsteczki; utworzony układ zachowuje zdolność oddziaływania z innymi cząsteczkami tego samego lub innego rodzaju. Energia tych oddziaływań jest znacznie mniejsza niż energia wiązania chemicznego (0,5 - 5 kcal/mol). Oddziaływania te będą nazywane oddziaływaniami drugiego rzędu.

Wpływ oddziaływań pierwszego rzędu na własności fizyczne polimerów został już stosunkowo dobrze opracowany zaczynając od prac Kuhna i Grřna, Flory'ego i wielu innych autorów<sup>1-4</sup>. Prace te oparte są na koncepcji łańcucha polimerowego jako zespołu statystycznego swobodnie związanych segmentów. Długość tych segmentów jest zdeterminowana przez wiązania chemiczne<sup>5,6</sup>. Funkcje termodynamiczne określone na układzie segmentów zależą od statystyki łańcuchów. W przypadku połączenia łańcuchów w sieć, wchodzi w grę sposób tego połączenia. Jak wykazano w pracach<sup>7-9</sup>, również sposób połączenia łańcuchów jest funkcją statystyki konformacji.

Wszystkie wymienione wyżej prace, zaniedbują efekty związane z oddziaływaniami drugiego rzędu. Łańcuchy są zespołem segmentów

o zerowych wymiarach poprzecznych a różnej od zera długości.

Istnieje więc możliwość wzajemnego przenikania się segmentów. Takie układy nazywamy układami typu "phantom".

Pierwszym krokiem wprowadzającym do układów polimerowych oddziaływania drugiego rzędu było uwzględnienie<sup>10-20</sup> skończonych wymiarów poprzecznych segmentów. Z faktem tym związany jest t.zw. efekt "objętości wyłączonej" modyfikuje, w stosunku do łańcuchów typu "phantom", liczbę i długość segmentów statystycznych w łańcuchu. Zmieniają się więc parametry określające statystykę łańcucha. Nie zmienia to jednak zasadniczo typu statystyki.

Efekt "objętości wyłączonej" jest tylko uproszczoną częścią potencjału drugiego rzędu, odpowiadającego siłom odpychającym pomiędzy segmentami. Brak zmiany typu statystyki nie prowadzi do jakościowych zmian w postaci funkcji termodynamicznych układu.

Wprowadzenie efektu "objętości wyłączonej" doprowadziło do modelu "naszyjnika" (pearl necklace), a więc łańcucha zbudowanego z kulek o skończonych wymiarach. Isihara<sup>21</sup>, wprowadza do opisu łańcucha typu "naszyjnik" pełne oddziaływania drugiego rzędu pomiędzy centrami (kulkami). Jest to istotne rozszerzenie teorii na zakres oddziaływań przyciągających. Opierając się na teorii gazów rzeczywistych Mayera, Isihara uzyskuje jakościowo nowe funkcje termodynamiczne dla łańcucha polimeru. Autor niniejszego artykułu w pracy<sup>22</sup> zastosował teorie Isihary do opisu modelowego układu czterech łańcuchów związanych w trwałym węźle. Jest to t.zw. tetraedr Flory'ego-Rehnera będący często w teoriach klasycznych podstawą opisu całych układów usieciowanych. W pracy<sup>22</sup> zostały uwzględnione oddziaływania w łańcuchach, jak też pomiędzy nimi.



Uzyskane wyniki zostały przeniesione na sieć polimerową poddaną izochorycznemu rozciąganiu. Takie podejście wydaje się jednak błędne. O ile dla izolowanego łańcucha, otoczonego przez cząstki innego rodzaju, zmiana odległości końców zmienia średnie odległości pomiędzy parami oddziałujących centrów, a to pociąga zmianę średniej wartości potencjału oddziaływań, o tyle dla dużego układu jednakowych cząstek, o kulistej symetrii oddziaływań, jakim jest w przypadku modelu "naszyjnika" sieć polimerowa, izochoryczna zmiana kształtu próbki nie może zmieniać średniej wartości potencjału oddziaływań. Jest to sytuacja podobna do gazu nieczułego na izochoryczne zmiany kształtu naczynia, w którym się znajduje.

Jeśli istnieją wystarczające przyczyny aby dla makrostanów istniał pewien stopień wzajemnego uporządkowania kierunków segmentów statystycznych makrocząsteczek, to wydaje się celowe wprowadzenie oddziaływań drugiego rzędu poprzez potraktowanie segmentów jako oddziałujących cząstek o wyraźnej symetrii osiowej. Koncepcja ta nie jest nowa<sup>23</sup>. Przyczyny powstawania stanu uporządkowania segmentów mogą być różnej natury. Może to być naturalną tendencją do lokalnie równoległego ustawiania się segmentów ze względu na typ oddziaływania i temperaturę. Sytuacja taka jest obserwowana np. w polimerach skryształizowanych. Uporządkowanie może też być wymuszane przez warunki zewnętrzne jak np. deformacja materiałów z natury amorficznych.

Jak wiadomo, rozwiązanie w sposób ścisły i bezpośredni problemu oddziaływań w układzie "pałeczek" jest niezwykle trudne. Dlatego w wielu dziedzinach fizyki gdzie taki problem występuje

(teorie magnetyków, ciekłych kryształów), stosuje się z powodzeniem metody uśrednionego pola molekularnego. Guth<sup>23</sup> starał się przenieść wnioski z teorii Weissa dla magnetyków na usieciowane układy polimerowe. Problem potraktowany jest niezwykle pobieżnie, jako ostatni rozdział dłuższej pracy dotyczącej statystyki sieci bez oddziaływań, i nie przedstawiono sposobu uzyskania wniosków. Jako podstawę rozważań Guth przyjął potencjał związany z orientacją "pałeczek" w uśrednionym polu molekularnym w postaci  $V_{dir} = BP_2$ , gdzie B jest stałą potencjalną,  $P_2 = (3\cos^2\psi - 1)/2$ , zaś  $\psi$  jest kątem pomiędzy osią pałeczki i kierunkiem pola. Wyniki niniejszej pracy są zgodne z wynikami Gutha podanymi bez wyprowadzenia.

Jak widać z powyższego przeglądu wydaje się celowe wprowadzenie konsekwentnego opisu wpływu oddziaływań drugiego rzędu na własności układów polimerowych. Ponieważ wpływ oddziaływań poprzez efekt objętości wyłączonej został obszernie opisany w wielu pracach, m.in. metodami pola samouzgodnionego<sup>24</sup>, dlatego prezentowana praca będzie próbą wprowadzenia oddziaływań przyciągających przy traktowaniu segmentów jako oddziałujących "pałeczek".

Jest oczywiste, że uwzględnienie wyżej wymienionych efektów nie wytłumaczy wszystkich faktów doświadczalnych. Wiąże się to z istnieniem innych mechanizmów (splątanie, krystalizacja orientowana itd.), wpływających na zachowanie układów polimerowych. Jednak próba oceny jakościowej i ilościowej stopnia wpływu oddziaływań drugiego rzędu na własności układu polimerowego wydaje się bardzo istotna dla teorii i eksperymentu.



MODEL UKŁADU

Jako model opisujący układ sieci polimerowej rozważymy tetraedr Flory'ego-Rehnera (rys.1.). Składa się on z czterech łańcuchów o liczbie segmentów równej odpowiednio  $N_j$ , ( $j=1,2,3,4$ ). Wektor  $i$ -tego segmentu pochodzący z  $j$ -tego łańcucha będzie oznaczony symbolem  $\underline{b}_{ij}$ . Moduł wszystkich segmentów jest jednakowy i równy  $b$ . Spełniony jest warunek,  $\sum_{i=1}^{N_j} \underline{b}_{ij} = \underline{h}_j$ , czyli suma segmentów w łańcuchu jest równa wektorowi łączącemu końce łańcucha. Łańcuchy tetraedru łączą się jednym ze swych końców w czasowo trwałym węźle. Ruchliwość wężła opisuje wektor wodzący,  $\underline{u}$ , którego początek znajduje się w początku kartezjańskiego układu współrzędnych. Położenia wierzchołków tetraedru są wyznaczone przez cztery wektory wodzące,  $\underline{h}_{oj}$ . Jest przy tym spełniony warunek:

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

Opisany układ jest klasycznym tetraedrem Flory'ego-Rehnera, składającym się z łańcuchów swobodnie związanych segmentów. Długość,  $b$ , segmentu statystycznego oraz ich liczba w łańcuchu są zdeterminowane przez silne oddziaływania chemiczne krótkiego zasięgu. Ponieważ jednak prezentowany w pracy model ma opisywać układy z uwzględnieniem słabszych oddziaływań dalszego zasięgu, dlatego każdemu segmentowi,  $\underline{b}_{ij}$ , jest przypisany poziom energetyczny  $\epsilon_{ij}$ , wynikający z tych oddziaływań. Założono, że układ jest w równowadze termodynamicznej z otoczeniem.

OPIS STATYSTYCZNY UKŁADU

W niniejszym rozdziele założono, że rozpatrywany układ jest



układem dyskretnym, t.zn. posiada przeliczalną liczbę stanów dla każdego segmentu statystycznego. Założenie to zostało uczynione, ponieważ upraszcza zapis odpowiednich wzorów. Nie wpływa ono na ogólny charakter opisu statystycznego układu. Przejście do przypadków ciągłego rozkładu stanów jest czysto formalne. Analogiczne postępowanie jest często stosowane w fizyce statystycznej np. przy opisie statystyki boltzmannowskiej gazów. Przypadki ciągłego rozkładu stanów zostaną rozpatrzone w następnych rozdziałach pracy.

Niech  $n_{ij}$ , oznacza liczbę cząstek  $j$ -tego łańcucha znajdujących się w stanie o energii  $\epsilon_{ij}$ , posiadających jednakową orientację w zewnętrznym układzie kartezyjskim. Liczbę mikrostanów,  $L$ , dla tetraedru Flory'ego-Rehnera można wyrazić klasycznym wzorem kombinatorycznym stosowanym dla układu cząstek podlegających statystyce boltzmannowskiej:

$$L = \prod_{j=1}^4 N_j! / \prod_i n_{ij}! \quad (2)$$

gdzie iloczyn występujący w mianowniku obejmuje wszystkie grupy o jednakowym stanie. Założony jest więc brak możliwości mieszania segmentów pomiędzy łańcuchami. Spełnione są następujące warunki zachowania dla układu:

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

$$\sum_{j=1}^4 \sum_i \epsilon_{ij} n_{ij} = E \quad (4)$$

gdzie sumowanie po indeksie,  $i$ , ma taki sam sens jak iloczyn we

wzorze (2), a E oznacza całkowitą energię układu. W wyrażeniach (3) i (4) zapisano warunek na stałą sumę segmentów w łańcuchu polimerowym oraz prawo zachowania energii dla całego układu pozostającego w równowadze z otoczeniem. Ponieważ segmenty są połączone pomiędzy sobą w łańcuchy, jest konieczne wprowadzenie warunku uwzględniającego ten fakt. Za Kuhnem i Gr̄nem przyjmujemy, że warunkiem tym, jest warunek na sumę rzutów segmentów w łańcuchu,  $(b_{1j})_{h_j}$ , na kierunek wektora  $h_j$ . Ma być ona równa długości tego wektora:

$$\sum_{i=1}^{n_{1j}} (b_{1j})_{h_j} = h_j \quad (5)$$

gdzie  $h_j$  jest długością wektora  $h_j$ .

Liczby cząstek w grupach,  $n_{1j}$ , zostaną wyznaczone z warunku maksymalnej liczby mikrostanów, L, realizującej makrostan układu przy spełnionych warunkach (3),(4),(5). Jest to klasyczne zagadnienie szukania warunkowego ekstremum funkcji,  $L(n_{1j})$ . Sprowadza się ono do rozwiązania równania wariacyjnego:

$$\delta \left[ \ln L - \sum_{j=1}^k \alpha_j \sum_{i=1}^{n_{1j}} 1 - \sum_{j=1}^k \gamma_j \sum_{i=1}^{n_{1j}} (b_{1j})_{h_j} - \beta \sum_{i=1}^k \epsilon_{1j} \right] = 0 \quad (6)$$

gdzie  $\delta$  oznacza wariację z funkcji zaś  $\alpha_j, \gamma_j, \beta$ , - nieoznaczone mnożniki Lagrange'a. W równaniu (6) wprowadzono zamiast funkcji, L, jej logarytm naturalny. Przenosi on wartość ekstremum funkcji i znacznie ułatwia rachunki. Standardowe rozwiązanie równania (6), polegające na przyrównaniu do zera współczynników przy wariacjach liczby cząstek w poszczególnych grupach, oraz zastosowanie przybliżenia Stirlinga,  $\ln n! = \ln n - n$ , daje następującą



wartość,  $n_{ij}$ , maksymalizującą liczbę mikrostanów:

$$n_{ij} = \exp[\alpha_j + \gamma_j \cos(\underline{b}_{ij}, \underline{h}_j) + \beta \epsilon_{ij}] \quad (7)$$

gdzie  $\cos(\underline{b}_{ij}, \underline{h}_j)$  jest cosinusem kąta pomiędzy wektorem,  $\underline{b}_{ij}$ , z grupy  $n_{ij}$ , oraz wektorem  $\underline{h}_j$ .

Jak wiadomo z termodynamiki statystycznej mnożnik  $\beta$  ma znaczenie uniwersalne. Jest to tzw. czynnik boltzmannowski równy  $-1/kT$ , gdzie  $k$  jest stałą Boltzmann'a zaś  $T$  temperaturą układu w stopniach Kelvina. Mnożniki  $\alpha_j$ ,  $\gamma_j$  wyznacza się z układu równań (3) i (5), po podstawieniu na,  $n_{ij}$ , wyrażenia (7). Mnożnik  $\alpha_j$  ma postać następującą w funkcji mnożnika  $\gamma_j$ :

$$\alpha_j = \ln N_j - \ln \sum_i \exp[\gamma_j \cos(\underline{b}_{ij}, \underline{h}_j) - \epsilon_{ij}/kT] \quad (8)$$

Dzieląc stronami równanie (5) przez (3) uzyskujemy:

$$\underline{h}_j / N_j b = G(\gamma_j)$$

$$\text{gdzie } G(\gamma_j) = \frac{d}{d\gamma_j} \ln \sum_i \exp[\gamma_j \cos(\underline{b}_{ij}, \underline{h}_j) - \epsilon_{ij}/kT] \quad (9)$$

Pochodna, po  $\gamma_j$ , funkcji  $G(\gamma_j)$  jest wariancją  $\cos(\underline{b}_{ij}, \underline{h}_j)$ . Funkcja  $G(\gamma_j)$  jest więc na ogół odwracalna, pomijając szczególne przypadki gdy wariancja jest równa zero. Dlatego  $\gamma_j$  można zapisać w postaci:

$$\gamma_j = G^*(\underline{h}_j / N_j b) \quad (10)$$

gdzie  $G^*$  jest funkcją odwrotną do  $G$ .

Przedstawienie funkcji  $G^*(\underline{h}_j / N_j b)$ , w skończonej formie poprzez proste funkcje analityczne nie jest, na ogół, możliwe. Jedną z prostszych, ogólnych, metod rozwiązania problemu, jest przed-

stawienie funkcji  $G(\gamma_j)$  w postaci rozwinięcia potęgowego po parametrze  $\gamma_j$ , a następnie poszukania funkcji odwrotnej do niej też w postaci odpowiedniego rozwinięcia. W tym celu korzystamy z rozwinięcia potęgowego  $\exp[\gamma_j \cos(b_{1j}, h_j)]$ , które po podstawieniu do wyrażenia (9) daje:

$$n_j / N_j b = G(\gamma_j) \quad (11)$$

gdzie:

$$G(\gamma_j) = \frac{d}{d\gamma_j} \ln \sum_1 e^{-\epsilon_{1j} / kT_\infty} \sum_{\ell=0}^{\ell} \gamma_j^{\ell} \cos^{\ell}(b_{1j}, h_j) / \ell!$$

Rozwijając funkcję odwrotną do  $G(\gamma_j)$  w szereg Maclaurina po  $(h_j / N_j b)$ , wokół wartości  $n_{1j}$ , na podstawie zależności (10), uzyskujemy:

$$\gamma_j = \sum_{\ell=1}^{\infty} a_{\ell j} (h_j / N_j b - n_{1j})^{\ell} \quad (12)$$

gdzie:

$$n_{\ell j} = \sum_1 \cos^{\ell}(b_{1j}, h_j) e^{-\epsilon_{1j} / kT} / \sum_1 e^{-\epsilon_{1j} / kT} \quad (13)$$

zaś współczynniki  $a_{\ell j}$  mają następującą postać:

$$\begin{aligned} a_{1j} &= (n_{2j} - n_{1j}) \\ a_{2j} &= (-n_{3j} + 3n_{2j}n_{1j} - 2n_{1j}^3) a_{1j}^3 / 2 \\ a_{3j} &= (-n_{4j}n_{2j} + n_{4j}n_{1j}^2 + 3n_{3j}^2 - 14n_{3j}n_{2j}n_{1j} + 8n_{3j}n_{1j}^3 + \\ &+ 3n_{2j}^3 + 12n_{2j}^2n_{1j}^2 - 18n_{2j}n_{1j}^4 + 6n_{1j}^6) a_{1j}^5 / 6 \end{aligned} \quad (14)$$



Kolejne współczynniki,  $a_{1j}$ , można uzyskać stosując ogólne metody rozwinięcia w szereg Maclaurina.

Z powyższego widać, że wielkości,  $\eta_{lj}$ , są  $l$ -tymi momentami cosinusa kąta pomiędzy segmentem i wektorem odległości końców w  $j$ -tym łańcuchu, liczonymi z rozkładem prawdopodobieństwa nie uwzględniającym faktu powiązania tych segmentów w łańcuch. Współczynniki  $a_{1j}, a_{2j}, a_{3j}$ , itd., są określone przez te momenty.

Wartość wektora  $\underline{h}_j$ , w rozpatrywanym modelu tetraedru, jest wyznaczona przez wektor  $\underline{u}$  i kształt tetraedru (patrz zależność (1)). Dlatego można się pytać o maksymalną liczbę mikrostanów układu,  $L(\underline{u})$ , dla pewnej wartości wektora  $\underline{u}$ . Podstawiając do wzoru (2), definiującego tę liczbę z wyrażenia (7), oraz korzystając z zależności (1), (8), (9), uzyskujemy:

$$L(\underline{u}) = \exp\left\{-\frac{1}{\sum_{bj=1}^k} \left| \int_0^{h_{0j}-u} \gamma_j(x/N_j b) dx + E/kT + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{j=1}^k N_j \ln \sum_i \exp[-\epsilon_{1j}/kT + \gamma_j \cos(b_{1j}, \underline{h}_j)] \right\} \right. \\ \left. h_j = 0 \right. \quad (15)$$

Całkowita liczba mikrostanów układu,  $L_{tot}$ , jest równa sumie mikrostanów  $L(\underline{u})$  dla wszystkich możliwych wartości wektora  $\underline{u}$ . Można ją zapisać w postaci:

$$L_{tot} = \sum_s L(\underline{u}_s) \quad (16)$$

gdzie sumowanie odbywa się po wszystkich dopuszczalnych przez układ wartościach wektora  $\underline{u}$ . Można teraz zdefiniować następujące prawdopodobieństwa w układzie. Prawdopodobieństwo  $i$ -tego stanu dla segmentu z  $j$ -tego łańcucha zdefiniowane jest jako:

$$\sigma_{ij} = n_{ij}/N_j \quad (17)$$

gdzie  $n_{ij}$  dane jest wyrażeniem (7), a prawdopodobieństwo stanu układu, określonego przez wektor  $\underline{u}$ :

$$\sigma(\underline{u}) = L(\underline{u})/L_{\text{tot}} \quad (18)$$

Jak już zaznaczono, w niniejszym rozdziale pracy jest przeprowadzone rozumowanie dla dyskretnego rozkładu stanów. Przejście do ciągłego rozkładu jest czysto formalne i polega na zamianie sum  $\sum_i$  oraz  $\sum_s$  występujących we wzorach, na odpowiednie całki w przestrzeni fazowej. Podejście takie będzie stosowane w następnych rozdziałach pracy i będzie na przykładach bliżej wyjaśnione.

Na koniec trzeba zaznaczyć, że rozumowanie przytoczone w rozdziale obowiązuje również dla jednego, izolowanego, łańcucha w równowadze termodynamicznej z otoczeniem. Odpowiednie wyrażenia otrzymuje się z wyrażeń dla tetraedru przez zmniejszenie zakresu zmienności wskaźnika,  $j$ , do jednej wartości.

#### ENERGIA POTENCJALNA ORIENTACJI SEGMENTU

Żałóżmy, że energia przypadająca na segment jest tylko potencjalną energią orientacji,  $V(v, \phi)$ , zależną od kątów,  $v$  i  $\phi$ , będących sferycznymi współrzędnymi segmentu, w zewnętrznym układzie współrzędnych. Niech  $\theta_j$  i  $\phi_j$  oznaczają sferyczne współrzędne dla wektora  $\underline{h}_j$ ,  $j$ -tego łańcucha. Cosinus kąta pomiędzy segmentem i wektorem  $\underline{h}_j$  dany jest wyrażeniem:

$$\cos_j(v, \phi) = \sin\theta_j \cos\phi_j \sin v \cos\phi + \sin\theta_j \sin\phi_j \sin v \sin\phi + \cos\theta_j \cos v \quad (1)$$

Nie można teraz pytać, jak w przypadku dyskretnym, o liczbę cząstek w danym stanie energetycznym, lecz o liczbę cząstek,



$dn_j$ , o energii z przedziału  $(v, v + dv), (\phi, \phi + d\phi)$  Jest ona proporcjonalna do objętości tego elementu a więc zależność (7), z poprzedniego rozdziału przechodzi w następującą:

$$dn_j = \exp[\alpha_j + \gamma_j \cos_j(v, \phi) - V(v, \phi) / kT] \sin v dv d\phi \quad (20)$$

stąd

$$\alpha_j = \ln N_j - \ln \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \exp[\gamma_j \cos_j(v, \phi) - V(v, \phi)] \sin v dv d\phi \quad (21)$$

$$\eta_{\alpha j} = \frac{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \cos_j(v, \phi) \exp[-V(v, \phi) / kT] \sin v dv d\phi}{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \exp[-V(v, \phi) / kT] \sin v dv d\phi}$$

W podobny sposób trzeba zmodyfikować wszystkie inne wzory poprzedniego rozdziału. Można zauważyć, że przy zerowej energii,  $V(v, \phi) = 0$  tj. w przypadku klasycznym segmentów swobodnie związanych, funkcja  $\gamma_j$  jest równa odwrotnej funkcji Langevine'a  $L^S(h_j / N_j b)$ . Ponieważ wówczas wszystkie nieparzyste momenty cosinusa pomiędzy segmentem i wektorem łączącym końce łańcucha są równe zero, to rozwinięcie (12), jest rozwinięciem odwrotnej funkcji Langevine'a po parametrze  $h_j / N_j b$ . Widać więc, że wyniki prezentowanej teorii, w przypadku braku oddziaływań, redukują się do klasycznych wyników Kuhna i Grūna<sup>1, 2</sup>. Sumę,  $\sum_s$ , występującą w poprzednim rozdziale, trzeba zastąpić przez potrójną całkę po trzech składowych wektora  $u$ . Granice całkowania wyznacza nam specyfika układu.

#### UŚREDNIONE POLE MOLEKULARNE

Rozważmy usieciowany układ polimerowy, który podlega zewnętrznej deformacji opisanej przez gradient deformacji  $\underline{\Lambda}$ . Fakt ten

sprowadza się, w rozpatrywanym modelu, do takiej samej deformacji każdego z wektorów  $\underline{h}_{0j}$ . Zakładamy więc t.zw. "afiniczną" deformację układu. Zdeformowany afinicznie tetraedr jest wyznaczony przez położenia wierzchołków, dane wektorami  $\underline{h}_{afj}$ , które są równe:

$$\underline{h}_{afj} = \underline{\Lambda} \underline{h}_{0j} ; j = 1, 2, 3, 4. \quad (22)$$

Jest teraz spełniony związek równoważny (1),

$$\underline{h}_j = \underline{h}_{afj} - \underline{u} \quad (23)$$

Z powyższego widać, że w pracy będzie stosowane podejście Jamesa i Gutha, nie zaś Flory'ego, który zakłada deformację w równym stopniu wektora  $\underline{h}_{0j}$  i wektora  $\underline{u}$ . Założmy dodatkowo, że rozpatrywana deformacja jest jednoosiowym rozciąganiem opisanym następującym gradientem:

$$\underline{\Lambda} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_1 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_2 \end{bmatrix} \quad (24)$$

gdzie  $\lambda_1$  jest stopniem deformacji wzdłuż osi "x" i osi "y" układu, zaś  $\lambda_2$  - wzdłuż osi "z". Układ taki posiada więc wyróżnioną oś deformacji "z" i symetrię obrotową wokół tej osi. Powoduje to wyróżnienie orientacji segmentów, układu usieciowanego, wzdłuż osi "z". Wydaje się więc rozsądne, zastosowanie do opisu układu, energii potencjalnej w postaci takiej, jak dla ciekłych kryształów w fazie nematycznej z symetrią rotacyjną wokół osi nematyka. Rozważania Saupego i Maiera<sup>25</sup>, dla ciekłych kryształów w fazie nematycznej, składających się z jednakowych "pałeczek" oddziałujących dipolowo, doprowadziły do następującej postaci energii jednej "pałeczki" w uśrednionym polu molekularnym pochodzącym od innych pałeczek:



$$V(v) = -mP_2(v) \quad (25)$$

gdzie:

$$P_2 = (3\cos^2 v - 1)/2 \quad (26)$$

zaś,  $m$ , jest intensywnością pola molekularnego równą:

$$m = B\langle P_2 \rangle \quad (27)$$

$\langle P_2 \rangle$  jest średnią liczoną w całym układzie. Stała potencjalna,  $B > 0$ , jest proporcjonalna do kwadratu gęstości "pałeczek" w układzie. Widać więc, że potencjał ten opisuje oddziaływania przyciągające. Nie zależy on również od kąta  $\phi$  co jest związane z symetrią rotacyjną układu wokół osi "z". Energia potencjalna w kształcie danym wyrażeniem (25) będzie stosowana w dalszych rozważaniach pracy.

#### ROZKŁADY PRAWDOPODOBIENSTWA W UKŁADZIE

Ze względu na dalsze rozważania pracy, istotna jest znajomość rozkładu warunkowego prawdopodobieństwa orientacji segmentu z  $j$ -tego łańcucha, oraz rozkładu prawdopodobieństwa wektora  $u$ . Korzystając z definicji, (17), prawdopodobieństwa stanu segmentu, w przypadku energii danej wzorem (25), uzyskujemy następujące wyrażenie na warunkową gęstość prawdopodobieństwa,  $\sigma_j(v, \phi)$ , orientacji segmentu należącego do  $j$ -tego łańcucha:

$$\begin{aligned} \sigma_j(v, \phi) = & \exp[\gamma_j \cos_j(v, \phi) + 3m \cos^2 v / 2kT] \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp[\gamma_j \cos_j(v, \phi) + \\ & + 3m \cos^2 v / 2kT] \sin v dv d\phi \quad (28) \end{aligned}$$

gdzie  $\cos_j(v, \phi)$  dany jest wyrażeniem (19).

Postać funkcji  $\gamma_j$ , jest nieco zmieniona w stosunku do jej ogólnej postaci danej wyrażeniem (12). Z definicji momentów,  $\eta_{1j}$ , danej wyrażeniem (21), oraz z postaci obecnie stosowanego potencjału, (25), wynika, że wszystkie nieparzyste momenty,  $\eta_{(2\ell+1)j}$ , są równe zero. Prowadzi to do zerowania się wszystkich wartości współczynnika  $a_\ell$  o indeksie  $\ell$  parzystym, w rozwinięciu funkcji  $\gamma_j$ . Rozwinięcie to ma teraz postać:

$$\gamma_j = \sum_{\ell=0}^{\infty} a_{(2\ell+1)j} (h_j/N_j b)^{2\ell+1} \quad (29)$$

gdzie

$$a_{1j} = \eta_{2j}^{-1}$$

$$a_{3j} = (-\eta_{4j}\eta_{2j} + 3\eta_{2j}^3) a_{1j}^5 / 6 \quad (30)$$

$$a_{5j} = (-\eta_{6j}\eta_{2j} + 10\eta_{4j}^2 - 45\eta_{2j}^4) a_{1j}^7 / 120$$

zaś

$$\eta_{2\ell j} = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \cos_j^{2\ell}(v, \phi) \exp[3m\cos^2 v / 2kT] \sin v dv d\phi / \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \exp[3m\cos^2 v / 2kT] \sin v dv d\phi \quad (31)$$

Z postaci rozwinięcia (29), wynika, że  $\gamma_j = 0$  dla  $h_j = 0$ . Korzystając teraz z wyrażenia (15) opisującego liczbę mikrostanów układu, oraz z definicji prawdopodobieństwa dla stanu układu danego wektorem  $\underline{u}$ , (18), oraz pamiętając, że całkowita energia układu,  $E$ , jest stała, ponieważ znajduje się on w równowadze termodynamicznej z otoczeniem, uzyskujemy następujące wyrażenie na gęstość rozkładu prawdopodobieństwa,  $\sigma(\underline{u})$ , dla wartości wektora  $\underline{u}$ :



$$\sigma(\underline{u}) = \exp\left[-\frac{1}{b} \sum_{j=1}^4 \int_0^{h_j} a f_j \frac{-u}{j} \gamma_j(x/N_j b) dx\right] /$$

$$\int \int \int \exp\left[-\frac{1}{b} \sum_{j=1}^4 \int_0^{h_j} a f_j \frac{-u}{j} \gamma_j(x/N_j b)\right] dx du \quad (32)$$

gdzie postać  $\gamma_j(x/N_j b)$  uzyskuje się z wyrażenia (29), podstawiając  $h_j = x$ .

#### RÓWNANIE SAMOUGODNIENIA POLA

Jak widać z wyrażen (26) i (27) intensywność,  $m$ , pola molekularnego jest określona przez wartość średnią  $\langle \cos^2 v \rangle$ , liczoną w całym układzie. Fakt, że wartość średnia jest określona przez funkcję rozkładu, zdefiniowane w poprzednim rozdziale, których parametrem jest również intensywność pola, prowadzi do konieczności samouzgodnienia pola przez rozwiązanie odpowiedniego równania. Zostanie zdefiniowana najpierw wartość średnia  $\langle \cos^2 v \rangle$  dla całego układu. Korzystając z rozkładu prawdopodobieństwa orientacji dla segmentu,  $\sigma_j(v, \phi)$ , można wyznaczyć średnią wartość,  $\langle \cos^2 v \rangle_j$ , dla segmentu w  $j$ -tym łańcuchu:

$$\langle \cos^2 v \rangle_j = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2 v \sigma_j(v, \phi) \sin v dv d\phi \quad (33)$$

Jak wynika z postaci  $\sigma_j(v, \phi)$ , (28), wartość  $\langle \cos^2 v \rangle_j$ , zależy od  $\underline{u}$ . Średnia wartość,  $\langle \cos^2 v \rangle_{\underline{u}}$ , dla dowolnego łańcucha o odległości końców danej przez wektor,  $\underline{u}$ , jest równa:

$$\langle \cos^2 v \rangle_{\underline{u}} = \sum_{j=1}^4 \langle \cos^2 v \rangle_j / 4 \quad (34)$$

Średnia  $\langle \cos^2 v \rangle$  jest zdefiniowana jako dwukrotnie uśredniona

wartość  $\langle \cos^2 v \rangle_u$ , po rozkładzie prawdopodobieństwa,  $\sigma(u)$ , oraz po pełnym obrocie tetraedru. Konieczność usredniania po rotacji bierze się z faktu, że nasz model ma opisywać układ polimerowy, którego własności nie zależą od jego orientacji względem zewnętrznego pola deformacji. Stąd równanie samouzgodnienia pola:

$$\langle \cos^2 v \rangle = \langle \int \int \int \langle \cos^2 v \rangle \cdot \sigma(u) \, du \rangle_{\text{rot}} \quad (35)$$

Prawa strona powyższego równania jest zależna od parametru  $\langle \cos^2 v \rangle$ . Można więc to równanie ze względu na ten parametr rozwiązać. Analityczne rozwiązanie w skończonej formie jest, na ogół, niemożliwe i trzeba korzystać z metod numerycznych. W celu uzyskania pewnych wyników analitycznych, trzeba korzystać z metod przybliżonych, ograniczając się do rozważania pewnych przypadków.

Funkcja tworząca dla momentu,  $\langle \cos^2 v \rangle_j$ , jest zdefiniowana następująco:

$$\psi_j(r) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \exp[r \cos^2 v + \gamma_j \cos_j(v, \phi) + 3m \cos^2 v / 2kT] \sin v \, dv \, d\phi \quad (36)$$

gdzie  $r$  jest parametrem. Stąd prosty wniosek:

$$\langle \cos^2 v \rangle_j = \frac{d}{dr} \ln \psi_j(r) \Big|_{r=0} \quad (37)$$

Korzystając z rozwinięcia potęgowego,  $\exp[\gamma_j \cos_j(v, \phi)]$ , uzyskujemy  $\psi_j(r)$  w postaci rozwinięcia potęgowego po parametrze  $\gamma_j$ . Następnie rozwijając  $\ln \psi_j(r)$ , w szereg potęgowy po  $\gamma_j$  i podstawiając  $\gamma_j$  z wyrażenia (29), uzyskujemy dla  $\ln \psi_j(r)$  następującą postać:

$$\ln \psi_j(r) = \ln B_0(r) + \sum_{n=1}^{\infty} B_{2nj}(r) (h_j / N_j b)^{2n} \quad (38)$$

gdzie:



$$B_0(r) = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \exp[(r + 3m/2kT)\cos^2 v] \sin v dv d\phi \quad (39)$$

zaś

$$\begin{aligned} B_{2j}(r) &= A_{2j}(r)a_{1j}^2 \\ B_{4j}(r) &= 2A_{2j}(r)a_{1j}a_{3j} + A_{4j}(r)a_{1j}^4 \\ B_{6j}(r) &= A_{2j}(r)(2a_{1j}a_{5j} + a_{3j}^2) + 4A_{4j}(r)a_{1j}^3a_{3j} + A_{6j}(r)a_{1j}^6 \end{aligned} \quad (40)$$

oraz:

$$\begin{aligned} A_{2j}(r) &= n_{2j}(r)/2 \\ A_{4j}(r) &= [n_{4j}(r) - 3n_{2j}^2(r)]/24 \\ A_{6j}(r) &= [n_{6j}(r) - 15n_{2j}(r)n_{4j}(r) + 30n_{2j}^3(r)]/720 \end{aligned} \quad (41)$$

Wartości momentów,  $n_{2nj}(r)$ , dane są wzorem:

$$n_{2nj}(r) = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \exp[r + 3m/2kT \cos^2 v] \cos^{2n}(v, \phi) \sin v dv d\phi / B_0 \quad (42)$$

zaś  $a_{1j}$ ,  $a_{3j}$ , itd., dane są wyrażeniem (30).

Z wyrażeń (37) i (38) uzyskujemy:

$$\langle \cos^2 v \rangle_j = \frac{d}{dr} \ln B_0(r) \Big|_{r=0} + \sum_{n=1}^{\infty} \epsilon_j^n \frac{d}{dr} B_{2nj}(r) \Big|_{r=0} [(h_{afj} - u)^2 / N_j b^2]^n \quad (43)$$

gdzie  $\epsilon_j = N_j^{-1}$  jest odwrotnością liczby segmentów statystycznych w łańcuchu.

Srednią wartość  $\langle \cos^2 v \rangle$  można zapisać, korzystając z definicji (34) i (35), w postaci:

$$\langle \cos^2 \nu \rangle = \frac{d}{dr} \ln B_0(r) \Big|_{r=0} + \frac{1}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \epsilon_j \langle \left. \frac{d}{dr} B_{2nj}(r) \right|_{r=0} \left[ \frac{(h_{afj} - u)^2}{N_j b^2} \right]^n \rangle_{\text{rot}} \quad (44)$$

gdzie symbol  $\langle \rangle_u$ , oznacza średnią z rozkładem  $\sigma(u)$ .

Pochodną logarytmu naturalnego  $B_0(r)$ , dla  $r=0$ , można rozwinąć w szereg potęgowy po zredukowanej intensywności pola,  $m/kT$ :

$$\frac{d}{dr} \ln B_0(r) \Big|_{r=0} = 1/3 + 2(m/kT)/15 + 2(m/kT)^2/105 + \dots \quad (45)$$

Podobnie można rozwinąć każdą z pochodnych współczynników  $B_{2nj}(r)$  w szere. Dla  $B_{2j}(r)$  przyjmuje ona postać:

$$\frac{d}{dr} B_{2j}(r) \Big|_{r=0} = (3 \cos^3 \theta_j - 1)/5 + (m/kT)(\dots) + (m/kT)^2(\dots) + \dots \quad (46)$$

gdzie kąt  $\theta_j$  jest kątem pomiędzy wektorem  $\underline{h}_j$  i osią układu "z". Załóżmy, że zredukowana intensywność  $m/kT$  jest rzędu nie większego niż średnia wartość  $\epsilon = \sum_{j=1}^{\infty} \epsilon_j/4$ . Ponieważ  $m = B \langle P_2 \rangle$ , zaś  $\langle P_2 \rangle = \frac{1}{2}(3 \langle \cos^2 \nu \rangle - 1)$ , to podstawiając odpowiednie wartości z wyrażen (44), (45), (46), uzyskujemy następujące równanie:

$$\langle P_2 \rangle = \frac{1}{5} \frac{B}{kT} \langle P_2 \rangle + \frac{3}{40} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\epsilon_j}{\epsilon} \langle \left[ \frac{(h_{afj} - u)_z^2}{N_j b} - \frac{(h_{afj} - u)^2}{N_j b} \right] \rangle_{\text{Gauss}} \text{rot} + \epsilon^2(\dots) + \epsilon^3(\dots) + \dots \quad (47)$$

gdzie  $(h_{afj} - u)_z$  oznacza składową wektora w kierunku osi "z", zaś symbol  $\langle \rangle_{\text{Gauss}}$  średnią liczoną z gaussowską funkcją rozkładu prawdopodobieństwa dla wektora  $\underline{u}$ . Liczenie takiej średniej w rozpatrywanym przypadku, jest uzasadnione, ponieważ pierwszym wyrazem



rozwiniecia funkcji  $\sigma(u)$ , po małych parametrach,  $\epsilon$  i  $m/kT$ , jest funkcja gaussowska. Funkcja ta jest parzysta i symetryczna ze względu na każdą składową wektora  $\underline{u}$ . Średnia po obrotach z kwadratu składowych wektora  $\underline{h}_{afj}$  są równe<sup>26</sup>:

$$\langle (h_{afj,x})^2 \rangle_{rot} = \langle (h_{afj,y})^2 \rangle_{rot} = \frac{1}{3} \lambda^2 h_{oj}^2 \quad (48)$$

$$\langle (h_{afj,z})^2 \rangle_{rot} = \frac{1}{3} \lambda^2 h_{oj}^2$$

gdzie  $\lambda_1, \lambda_2$ , są stopniami deformacji.

Rozwiązanie równania samouzgodnienia (47) dla słabych pól molekularnych przyjmuje postać:

$$\langle P_2 \rangle = \frac{1}{5} \epsilon \left(1 - \frac{1}{5} \frac{B}{kT}\right)^{-1} H_o^2 (\lambda_2^2 - \lambda_1^2) + \epsilon^2 \left(1 - \frac{1}{5} \frac{B}{kT}\right)^{-1} (\dots) + \dots \quad (49)$$

gdzie  $H_o^2 = \frac{1}{4} \sum_{j=1}^4 \frac{\epsilon_j}{\epsilon} h_{oj}^2 / N_j b^2$ .

Dla sieci monodispersyjnych,  $\epsilon_j = \epsilon$ , współczynnik  $H_o^2$  jest równy współczynnikowi kontrakcji A. Współczynnik ten określa stosunek średniego kwadratu odległości końców łańcucha w układzie (sieci) do analogicznej wielkości dla izolowanego łańcucha w stanie niezaburzonym.

Wartość  $\langle P_2 \rangle$  można przedstawić również przez niezmienniki deformacji:

$$\langle P_2 \rangle = \frac{1}{5} \epsilon \left(1 - \frac{1}{5} \frac{B}{kT}\right)^{-1} H_o^2 (I_1^2 - 3I_2)^{1/2} + \epsilon^2 \left(1 - \frac{1}{5} \frac{B}{kT}\right)^{-1} (\dots) + \dots \quad (50)$$

gdzie  $I_1 = \text{tr} \underline{\Gamma}$ ;  $I_2 = [(\text{tr} \underline{\Gamma})^2 - \text{tr} \underline{\Gamma}^2] / 2$ , są odpowiednio pierwszym i drugim niezmiennikiem lewego tensora deformacji Cauchy - Greena,

$\Gamma = \frac{\Delta \Delta^T}{\Delta \Delta}$ . Intensywność pola,  $m = B \langle P_2 \rangle$  ma być, z założenia, rzędu nie większego niż  $\epsilon$ . Prowadzi to do wniosku, że dla niezbyt dużych deformacji, rząd wielkości  $(B/kT)(1 - \frac{1}{5} \frac{B}{kT})^{-1}$ , ma być nie większy niż 1. Warunek ten stanowi kryterium stosowalności rozwiązania, (50), ze względu na wartość parametru  $B/kT$ .

Założmy teraz istnienie silniejszego pola molekularnego, o intensywności takiej, że stosunek  $m/kT$  jest rzędu  $\sqrt{\epsilon}$ . Rozumowanie analogiczne, jak w poprzednim przypadku, prowadzi do następującego równania samouzgodnienia:

$$\langle P_2 \rangle = \frac{1}{5} \frac{B}{kT} \langle P_2 \rangle + \frac{1}{35} (B/kT)^2 \langle P_2 \rangle^2 + \frac{1}{5} H_0^2 (I_1^2 - 3I_2)^{1/2} + \epsilon^{1,5}(\dots) + \epsilon^2(\dots) + \dots \quad (51)$$

Tylko jedno z dwu rozwiązań tego równania ma sens fizyczny. Jego postać jest następująca:

$$\langle P_2 \rangle = \frac{1}{5} \epsilon (1 - \frac{1}{5} \frac{B}{kT})^{-1} H_0^2 (I_1^2 - 3I_2)^{1/2} + (1 - \frac{1}{5} \frac{B}{kT})^{-1} \epsilon^{1,5}(\dots) + (1 - \frac{1}{5} \frac{B}{kT})^{-1} \epsilon^2(\dots) + \dots \quad (52)$$

Założony w tym przypadku rząd intensywności pola, prowadzi do wniosku, że wielkość  $(B/kT)(1 - \frac{1}{5} \frac{B}{kT})^{-1}$ , ma być rzędu  $(\sqrt{\epsilon})^{-1}$ .

Z powyższych wyrażeń, (50) i (52), widać, że w liniowym przybliżeniu względem  $\epsilon$ , rozwiązania równania samouzgodnienia są identyczne. Wzrost intensywności oddziaływań powoduje wzrost poprawki rozwiązania do liniowego przybliżenia. Uwzględnienie poprawki powoduje pojawienie się w rozwiązaniu  $\langle P_2 \rangle$  nowych jakościowo zależności od deformacji oraz parametrów fizycznych określających układ tj. kontrakcji i liczby segmentów w łańcuchu polimerowym oraz od parametru oddziaływań potencjalnych,  $B$ .



Stosowanie przybliżenia liniowego rozwiązania jest więc uzasadnione dla układów o długich łańcuchach i niezbyt dużych wartościach parametru B.

Intensywność,  $m$ , samouzgodnionego pola molekularnego, zdefiniowana przez wzór (27), zanika w przypadku braku deformacji. Jest to związane z faktem wymuszania przez deformację usieciowanego układu, orientacji segmentów statystycznych. Ze wzrostem długości łańcuchów intensywność pola maleje. Związane jest to z zanikaniem orientacji segmentów statystycznych, w przypadku nieograniczonego wzrostu długości łańcuchów. Proporcjonalność intensywności pola do współczynnika kontrakcji, wiąże się z faktem, że zwiększenie odległości pomiędzy końcami łańcucha powoduje wzrost uporządkowania orientacji jego segmentów. Są to wnioski sensowne z fizycznego punktu widzenia.

#### ENERGIA SWOBODNA DEFORMACJI

Z definicji energii swobodnej,  $F = E - ST$ , oraz definicji entropii,  $S = k \ln L_{tot}$ , wynika, że dla energii segmentu danej wyrażeniem (25), energia swobodna afinicznie zdeformowanego układu, co do stałej uniwersalnej, jest równa:

$$F_{af} = -kT \langle \ln \int \int \int \exp \left[ - \sum_{j=1}^n \frac{h_{afj}^{-u}}{b_j} \cdot \gamma_j(x/N_j, b) dx \right] du \rangle_{rot} \quad (53)$$

Usrednienie przez rotację ma na celu zapewnienie izotropii własności modelu w stanie niezdeformowanym. Energia deformacji układu,  $W$ , jest zdefiniowana jako różnica energii swobodnej układu zdeformowanego,  $F_{af}$ , i energii swobodnej układu niezdeformowanego,  $F_0$ :

$$W = F_{af} - F_0 \quad (54)$$

Stosując za Ziabickim<sup>26</sup>, metodę rozwinięcia energii swobodnej po małym parametrze,  $\epsilon$ , uzyskujemy dla energii deformacji przypadającej na łańcuch układu następujące wyrażenie:

$$\frac{W}{kTN_c} = C_{11}(I_1 - 3) + C_{21}\epsilon(I_1^2 - 9) + C_{12}\epsilon(I_2 - 3) + \sigma(\epsilon^{1+\kappa}) \quad (55)$$

$\kappa = 1$  dla intensywności pól,  $(m/kT)$ , rzędu  $\epsilon$ , oraz maleje, do zera, ze wzrostem intensywności, Np. dla,  $(m/kT)$ , rzędu  $\sqrt{\epsilon}$ ,  $\kappa=1/2$ .

Stała  $C_{11}$  nie zależy od oddziaływań w układzie i została wyznaczona w pracy<sup>26</sup>. W przypadku układu monodispersyjnego jest ona równa:

$$C_{11} = A(1 + \frac{9}{10} \epsilon A)/2 \quad (56)$$

gdzie A jest współczynnikiem kontrakcji. Stałe  $C_{21}$  i  $C_{12}$  można przedstawić w postaci:

$$C_{21} = C_{21}^o + C_{21}^{energ} \quad (57)$$

$$C_{12} = C_{12}^o + C_{12}^{energ}$$

Składniki sum  $C_{21}^o$  i  $C_{12}^o$  opisują efekty czysto entropowe, dla nie-gaussowskiej statystyki układu bez oddziaływań, zaś  $C_{21}^{energ}$  i  $C_{12}^{energ}$  opisują efekty energetyczne. Wartości stałych nieenergetycznych zostały wyznaczone również w pracy<sup>26</sup> i mają one postacie:

$$C_{21}^o = 9(H_o^2)^2/100 \quad (58)$$

$$C_{12}^o = -3(H_o^2)^2/25$$



Postacie stałych energetycznych zależnych tylko od oddziaływań dipolowych są następujące:

$$C_{21}^{\text{energ}} = -(\text{H}_0^2)^2 \left(1 - \frac{1}{5} \frac{B}{kT}\right)^{-1} (B/kT)/25 \quad (59)$$

$$C_{12}^{\text{energ}} = 3(\text{H}_0^2)^2 \left(1 - \frac{1}{5} \frac{B}{kT}\right)^{-1} (B/kT)/25$$

W przypadku układu monodispersyjnego  $\text{H}_0^2 = A$ .

Z powyższego widać, że oddziaływania potencjalne pomiędzy segmentami układu mają istotny wpływ na stałe nieliniowego równania konstytutywnego.

Na rysunku 2 zostały przedstawione wartości stałych równania konstytutywnego, zredukowane przez kwadrat współczynnika kontrakcji, w funkcji stałej potencjału oddziaływań B. Widać, że stała  $C_{12}^{\text{energ}}$ , jest zawsze dodatnio określona i wzrasta ze wzrostem wartości parametru B. Stała  $C_{21}^{\text{energ}}$ , jest określona ujemnie i zachowuje się przeciwnie. Stałe  $C_{21}^0$  oraz  $C_{12}^0$ , nie zależą oczywiście od oddziaływań. Stałe sumaryczne,  $C_{21}$  i  $C_{12}$ , zmieniają się w funkcji parametru B od wartości ujemnych do dodatnich. Wiąże się to z różnymi proporcjami wpływu efektów niegaussowskiej statystyki łańcuchów i oddziaływań. Dla wartości  $(B/kT)$  około 1,5, stała  $C_{21} = 0$  i równanie konstytutywne, w liniowym przybliżeniu względem  $\epsilon$ , staje się równaniem Mooney'a-Rivlina. Dla  $(B/kT)$  poniżej tej wartości, równanie konstytutywne zmienia swój charakter i jakościowo odbiega od przebiegu krzywych doświadczalnych. Dla  $(B/kT)$ , większych od tej wartości, równanie jest zgodne jakościowo z przebiegami odpowiednich krzywych doświadczalnych, oczywiście w zakresie niezbyt dużych deformacji.

W celu bezpośredniego porównania teorii z eksperymentem, wygodnie

jest wyznaczyć teoretyczne przebiegi zależności siły od deformacji. Ograniczymy się do izochorycznej, jednoosiowej deformacji o gradientencie

$$\Delta = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{\lambda} & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{\lambda} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda \end{bmatrix} \quad (60)$$

gdzie  $\lambda$ , jest stopniem deformacji w kierunku głównej osi deformacji. Siła deformacji jest zdefiniowana przez pochodną energii deformacji po  $\lambda$ :

$$f(\lambda) = dW(\lambda)/d\lambda \quad (61)$$

Wynika stąd, że siłę deformacji można zapisać w postaci:

$$f(\lambda) = f_o(\lambda) + f_{\text{energ}}(\lambda) \quad (62)$$

Pierwszy składnik sumy jest czysto entropową siłą deformacji układu bez oddziaływań, drugi jest siłą wynikającą z efektu oddziaływań. Na ogół, przyjęto charakteryzować przebieg zależności siły od deformacji nie bezpośrednio przez funkcję,  $f(\lambda)$ , lecz przez funkcję  $f^*(\lambda)$ , zdefiniowaną jak następuje:

$$f^*(\lambda) = f(\lambda)/(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (63)$$

Na rysunku 3, przedstawiono różnicę pomiędzy zredukowaną siłą deformacji,  $f^*(\lambda)$ , i jej graniczną wartością dla zerowej z deformacji  $f^*(\lambda=1)$ , przypadającą na łańcuch układu i zredukowaną na kwadrat współczynnika kontrakcji, oraz pomnożoną przez średnią wartość liczby segmentów w łańcuchu  $\bar{N}$ . Wielkość ta jest zupełnie określona przez parametr  $B/kT$ . Linia kreskowana i kropkowana opisuje czysto entropowe efekty w przypadku braku oddziaływań ( $B=0$ ). Linie kreskowane opisują energetyczne efekty dla



różnych wartości parametru,  $B/kT$ . Linie ciągle opisują zależność siły deformacji w przypadku sumy efektów. Jak widać z wykresu, czysto entropowe efekty nie dają zależności zgodnej z przebiegami krzywych doświadczalnych<sup>28,29</sup>. Efekty energetyczne dają przebiegi zgodne z doświadczeniem. Zsumowanie efektów daje przebiegi krzywych, które mogą być zgodne z doświadczeniem, lub nie, w zależności od wartości parametru  $B/kT$ . Krzywe ciągle leżące poniżej osi odciętych są zgodne z doświadczeniem, zaś krzywe ciągle leżące powyżej osi odciętych takiego charakteru nie mają.

W celu przybliżonej, ilościowej oceny wyników prezentowanej teorii, obliczono zależność siły od deformacji dla różnych długości łańcuchów układu i różnych wartości energii oddziaływań. Linie ciągle, na rysunku 4. opisują układy ze średnią liczbą segmentów w łańcuchu  $\bar{N} = 20$ , zaś linie przerywane dla  $\bar{N} = 100$ . Wartość współczynnika kontrakcji<sup>27</sup>, została przyjęta jak dla idealnej sieci czterofunkcyjnej tj.  $A = 1/2$ . Z wykresu widać, że charakter krzywych doświadczalnych mają krzywe dla wartości parametru  $(B/kT) = 1,5$  i większych jednak wartość stosunku  $f^*(\lambda)/f^*(\lambda=1)$  jest dla deformacji  $\lambda = 2$ , co najwyżej, o wielkość rzędu 1% mniejsza, od swojej maksymalnej wartości. Doświadczenie dla wulkanizowanych kauczków<sup>29</sup> wykazuje, że efekt ten powinien być kilka lub kilkanaście razy większy. Podobne wnioski można wyciągnąć z rysunku 5. przedstawiającego analogiczną jak na rysunku 4. zależność, tylko dla stałych wartości parametrów  $\bar{N} = 20$  i  $(B/kT) = 2$ , oraz dla różnych wartości współczynnika kontrakcji  $A$ . Rozbieżność ta nie świadczy jednak, że prezentowana teoria nie wyjaśnia, pod względem ilościowym, wyników

doświadczalnych. Szczegółowe wyniki prezentowanej pracy są uzyskane na podstawie liniowego względem  $\epsilon$ , równania konstytutywnego (55), oraz dla słabych oddziaływań o rzędzie intensywności nie większym niż  $\epsilon$ . Energetyczna składowa równania konstytutywnego jest więc bardzo mała, rzędu co najwyżej  $\epsilon$ . Jeśli założyć oddziaływania silniejsze, to poprawka energetyczna będzie odpowiednio większa i może dobrze opisywać efekty doświadczalne. Założenie silniejszych oddziaływań wymaga jednak stosowania do opisu zjawiska nieliniowego (ze względu na  $\epsilon$ ) równania konstytutywnego. Np. dla intensywności pola molekularnego rzędu  $\sqrt{\epsilon}$ , trzeba uwzględnić co najmniej poprawkę rzędu  $\epsilon^{1,5}$ . Jest to jednak zagadnienie samo w sobie dosyć obszerne i nieliniowa teoria układów polimerowych będzie treścią osobnej pracy.

#### WYNIKI I DYSKUSJA

W pracy rozważono wpływ oddziaływań słabych (drugiego rzędu) pomiędzy łańcuchami i wewnątrz łańcucha, na własności usieciowanego układu łańcuchów polimerowych. Rozpatrzono zmodyfikowany model tetraedru Flory'ego-Rehnera, z uwzględnieniem energii segmentów łańcuchów. Opis statystyczny układu, uzyskano metodą maksymalizacji liczby mikrostanów, przy uwzględnieniu warunków zachowania spełnionych w układzie. Statystykę układu można opisać funkcją  $g(h/Nb)$ , ( wzory (10), (12), (29)), która w przypadku braku oddziaływań sprowadza się do odwrotnej funkcji Langevina,  $L^*(h/Nb)$ . Widać więc, że teoria Kuhna i Grřna, jest szczególnym przypadkiem prezentowanej teorii. Jako podstawę bardziej szczegółowych rozważań pracy, przyjęto przyciągające



oddziaływania dipolowe pomiędzy segmentami układu. Dla układów polimerowych deformowanych jednoosiowo postać energii potencjalnej została zapożyczona z teorii Saupego i Maiera, średniego pola molekularnego ciekłych kryształów w fazie nematycznej. Rozwiązanie równania samouzgodnienia, do którego jest proporcjonalna intensywność pola molekularnego, jest rozwinięciem po małym parametrze. W przypadku intensywności pola rzędu  $\epsilon$ , gdzie parametr,  $\epsilon$ , jest średnią z odwrotności liczby segmentów statystycznych w łańcuchu, pierwszy wyraz, w rozwinięciu intensywności pola, jest rzędu  $\epsilon$ , zaś następne wyrazy są rzędu kolejnych wyższych potęg naturalnych  $\epsilon$ . Parametrem zbieżności rozwinięcia jest więc  $\epsilon$ . Analogicznie, w przypadku intensywności pola rzędu  $\sqrt{\epsilon}$ , pierwszy wyraz jest rzędu  $\sqrt{\epsilon}$ , oraz parametrem zbieżności jest  $\sqrt{\epsilon}$ . Widać więc, że pierwszy wyraz rozwinięcia rozwiązania samouzgodnienia jest dobrym przybliżeniem w przypadku długich łańcuchów i słabych oddziaływań. Układy, o krótszych łańcuchach i silniejszych oddziaływaniach, wymagają uwzględnienia kolejnych wyrazów rozwinięcia. Powyższe uwagi obowiązują również dla równania konstytutywnego elastyczności sieci.

Uwzględnienie oddziaływań w układzie, prowadzi do nieliniowego, ze względu na deformację, równania konstytutywnego (wyrażenie (55)). Dodanie efektów energetycznych do efektów czysto entropowych układu bez oddziaływań o statystyce gaussowskiej, prowadzi do równania konstytutywnego opisującego prawidłowo (pod względem jakościowym) przebiegi krzywych doświadczalnych zależności naprężenia od deformacji. Uwzględnienie efektów entropowych wynikających z niegaussowskiej statystyki łańcuchów układu prowadzi

do ograniczenia zakresu wartości intensywności oddziaływań, dla których równanie konstytutywne jest potwierdzone przez doświadczenie. Dzieje się tak dlatego, że wzrost uporządkowania segmentów w układzie, powoduje wzrost czysto entropowego potencjału elastyczności, zaś ze względu na ujemny znak energii potencjalnej oddziaływań, spadek tej ostatniej. Są to więc efekty o działaniu przeciwnym. Dla wartości oddziaływań, scharakteryzowanych przez parametr  $B$  (wzór (27)), mniejszych od pewnej krytycznej wartości,  $B_{cr}$ , równanie konstytutywne nie jest zgodne z doświadczeniem. Dla  $B > B_{cr}$ , równanie konstytutywne daje zależności o charakterze potwierdzonym przez doświadczenie. W przypadku słabych oddziaływań i długich łańcuchów wartość  $(B_{cr}/kT) = 1,5$ . W tym przypadku równanie konstytutywne staje się równaniem Mooney'a-Rivlina.

Wartości stałych równania konstytutywnego, decydujące o jego zgodności z doświadczeniem, zostały wyznaczone w funkcji parametru,  $B$ , na rysunku 2.. Na rysunkach 3. i 4., zostały przedstawione teoretyczne przebiegi relacji naprężenia- deformacja, potwierdzające powyższe uwagi, na temat wpływu oddziaływań na zachowanie deformowanego układu.

Wykresy zależności naprężenia od deformacji, przedstawione na rysunkach 4. i 5. zostały uzyskane z liniowego, względem  $\epsilon$ , równania konstytutywnego. Opisują one przypadek słabych oddziaływań. Nieliniowe efekty deformacji są bardzo małym, rzędu 1%, dodatkiem do efektów liniowych. Na ogół efekty uzyskane w doświadczeniu, np. przy rozciąganiu kauczuku wulkanizowanego, są kilka lub kilkanaście razy większe. Prezentowana teoria może jednak wyjaśnić przebieg krzywych doświadczalnych, jeśli założyć silniejsze



oddziaływania. Trzeba jednak podkreślić następujące fakty.

Jak wynika z postaci równania konstytutywnego (55), i z postaci stałych energetycznych (59), wartość poprawki wynikającej z oddziaływań jest określona przez współczynnik  $\epsilon(B/kT)(1 - \frac{1}{5} \frac{B}{kT})^{-1}$ , gdzie  $B$  jest stałą potencjału oddziaływań. Dodatek energetyczny efektów orientacji segmentów do czysto entropowego równania konstytutywnego, znika, niezależnie od wartości parametru  $B$ , przy nieograniczonym wzroście długości konturowych łańcuchów. Dla skończonych długości, rząd iloczynu  $\epsilon(B/kT)(1 - \frac{1}{5} \frac{B}{kT})^{-1}$ , może być wielkością skończoną dla niezbyt dużych wartości parametru  $B$ , nawet w przypadku gdy,  $\epsilon$ , jest wielkością bardzo małą. Np. jeśli wyrażenie  $(B/kT)(1 - \frac{1}{5} \frac{B}{kT})^{-1}$  jest rzędu  $(\sqrt{\epsilon})^{-1}$ , to poprawka energetyczna do równania konstytutywnego jest rzędu  $\sqrt{\epsilon}$ . Np. dla łańcuchów o liczbie segmentów statystycznych w łańcuchu równej 1000, wartość  $(B/kT) = 3.33$ . Kolejna poprawka energetyczna rozwinięcia równania konstytutywnego jest teraz rzędu  $\epsilon$ . Dla oddziaływań silniejszych trzeba uwzględnić nieliniowe, względem  $\epsilon$  wyrazy w równaniu konstytutywnym. Zagadnienie to będzie przedmiotem osobnej pracy.

Na obecnym etapie rozważań, wnioski można podsumować następująco. Włączenie energetycznych efektów oddziaływań dipolowych, do czysto entropowego modelu sieci może wyjaśnić, (pod względem jakościowym i ilościowym) zachowanie się realnych układów polimerowych podlegających deformacji.

Wynik, równoważny liniowemu (względem  $\epsilon$ ), równaniu konstytutywnemu podał Guth<sup>23</sup>. Zakładał on, podobnie jak w tej pracy, energię potencjalną orientacji przypadającą na segment proporcjonalną,

ze znakiem ujemnym, do drugiego wielomianu Legendre'a,  $P_2$ . Niestety nie podał on żadnych obliczeń prowadzących do tego wyniku, ani też nie opisał metody jego uzyskania. W odróżnieniu od prezentowanej pracy, nie podaje Guth żadnego kryterium stosowania wyniku. Trzeba również zaznaczyć, że teoria oddziaływań opisana w pracy, ma charakter ogólny. Równanie konstytutywne zostało uzyskane dla szczególnych warunków symetrii deformowanego układu i szczególnej postaci energii potencjalnej. Wynik ten jest zgodny z podanym przez Gutha. Można jednak, na bazie ogólnej teorii podanej w pracy, rozwiązać inne szczególne przypadki. Próba uzyskania równania konstytutywnego dla układu o innej symetrii, np. brak symetrii rotacyjnej wokół głównej osi deformacji, zostanie podjęta w osobnej pracy.

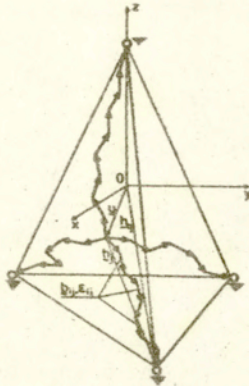


LITERATURA

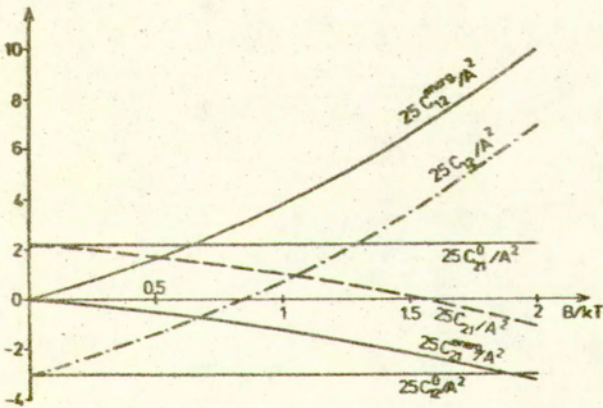
1. Kuhn W., Gr $\ddot{u}$ n F.; Kolloid-Z., 101, 248, (1942)
2. Kuhn W., Gr $\ddot{u}$ n F.; Helv. Chim. Acta, 29, 1095, (1946)
3. James H.M., Guth E.; J.Chem. Phys., 11, 455, (1943)
4. Flory P.J.; "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience, New York- London- Toronto (1961)
5. Taylor W.; J.Chem. Phys.; 15, 412, (1947)
6. Bresler S.E., Frenkel Ya.I.;  $\dot{z}$ ur. Eksp. Teoret.Fiz., 9, 1094, (1939)
7. Tonelli A.E.; J.Polymer Sci., 8, 625, (1970)
8. Tonelli A.E.; Helfand E.; Macromolecules, 1, 59, (1968); 6, 832, (1973)
9. Walasek J.; Prace IPPT nr. 66(1977)
10. Flory P.J.; J.Chem.Phys., 17, 303, (1949)
11. Kurata M.; J.Polymer Sci., 6, 1607, (1968)
12. Yamakawa H., Tanaka G.; J.Chem.Phys., 47, 3991, (1967)
13. Stockmayer W.H.; Macromol. Chem., 35, 54, (1960)
14. Flory P.J., Fisk S.; J.Chem.Phys., 44, 2243, (1966)
15. Stockmayer W.H.; J.Polymer Sci., 15, 303, (1955)
16. Grimley T.B.; J.Chem.Phys., 21, 185, (1953)
17. James H.M.; J.Chem.Phys.; 21, 1628, (1953)
18. Yamamoto M., Teramoto E.; Proc. Internat. Conf. Theor.Phys., Tokyo & Kyoto, p.409, (1953)
19. Yamakawa H., Kurata M.; J.Phys.Soc. Japan, 13, 78, (1956)
20. Fixman M.; J.Chem.Phys., 23, 1656, (1955)
21. Isihara A.; Adv. Polymer Sci., Vol. 7., 449, (1971)

22. Walasek J.; Prace IPPT nr. 30/1980
23. Guth E.; J.Polymer Sci., 12, 89, (1966)
24. Reiss H.; J.Chem.Phys.; 47, 186, (1967)
25. Maier W., Saupe A.; Z. Naturforschung., 14, 882, (1959)
26. Ziabicki A.; Colloid and Polymer Sci., 252, 767, (1978)
27. Ziabicki A., Walasek J.; Macromolecules, 11, 471, (1978)
28. Treloar L.R.G.; "Physics of Rubber Elasticity", Oxford, (1944)
29. Mullins L.; J.Appl.Polymer Sci., 1, 129 (1958); 2, 257, (1959)

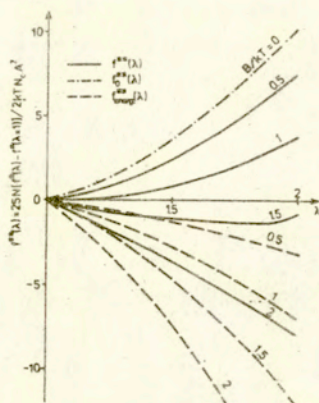




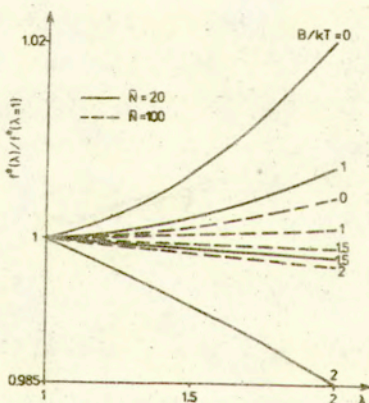
Rys.1. Zmodyfikowany tetraedr Flory'ego-Rehnera z oddziaływaniami pomiędzy segmentami. "0" początek układu współrzędnych,  $h_{0j}$  promienie wodzące wierzchołków tetraedru,  $h_j$  wektory odległości końców łańcuchów,  $u$  - promień wodzący ruchomego węzła,  $b_{ij}$  -  $i$ -ty segment  $j$ -tego łańcucha,  $\epsilon_{ij}$  energia przypadająca na segment ( $ij$ ).



Rys. 2. Zależność zredukowanych stałych równania konstytutywnego, od parametru oddziaływań  $B/kT$ .

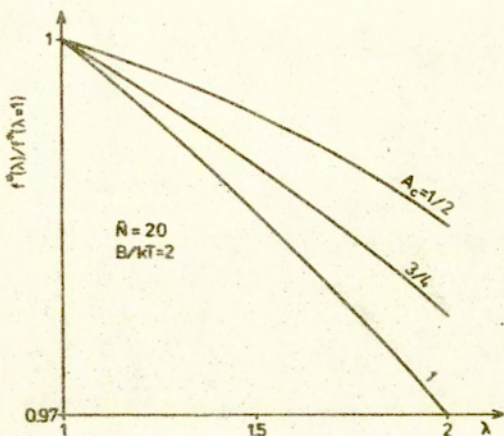


Rys. 3. Zależność zredukowanej siły deformacji  $f^*(\lambda) = f(\lambda)/(\lambda - \lambda^{-2})$  i wartością  $f^*(\lambda=1)$ , przypadającą na łańcuch układu, zredukowaną przez kwadrat współczynnika kontrakcji,  $A$ , i pomnożoną przez liczbę segmentów statystycznych w łańcuchu układu  $\bar{N}$  od deformacji  $\lambda$  dla różnych wartości parametru oddziaływań  $B/kT$ . - - - układ czysto entropowy ( $B=0$ ), ----, efekty energetyczne, - · - ·, suma efektów entropowych i energetycznych.  $\lambda$  - stopień deformacji w kierunku głównej osi deformacji izochorycznej.



Rys. 4. Zależność stosunku zredukowanej siły deformacji  $f^*(\lambda) = f(\lambda)/(\lambda - \lambda^{-2})$  do wartości  $f^*(\lambda=1)$ , dla współczynnika kontrakcji  $A=1/2$ , oraz różnych wartości liczby segmentów statystycznych,  $\bar{N}$ , w łańcuchu i różnych wartości parametru oddziaływań  $B$ , od deformacji  $\lambda$ .





Rys. 5. Zależność stosunku zredukowanej siły deformacji  $f^*(\lambda) = f(\lambda)/(\lambda - \lambda^{-2})$ , do wartości  $f^*(\lambda=1)$ , dla liczby segmentów w łańcuchu  $\bar{N}=20$ , wartości stosunku parametru oddziaływań  $(B/kT) = 2$ , oraz dla różnych wartości współczynnika kontrakcji,  $A$ , od deformacji  $\lambda$ .