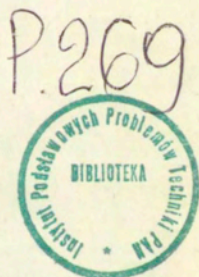


5.53 — tworzywa sztuczne  
polimery

Michał Kość

PRĘCZENIE MODELWEJ SIECI  
ŁAŃCUCHÓW SPLATANYCH

10/1990



WARSZAWA 1990

<http://rcin.org.pl>

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 24 października 1989 r.



56819



Na prawach rękopisu

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Nakład 120 egz. Ark.wyd. 2,2 Ark.druk. 2,75

Oddano do drukarni w marcu 1990 r.

Nr zamówienia 86/90

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,

ul. Śniadeckich 8

<http://rcin.org.pl>

Michał Kość

Pracownia Fizyki Polimerów, IPPT

## SPĘCZNIENIE MODELOWEJ SIECI ŁAŃCUCHOW SPŁĄTANYCH

### Streszczenie

Praca przedstawia próbę rozszerzenia zastosowań modelu łańcucha spletanego typu "szlufki" (slip-link) do analizy efektów deformacji sieci polimerowej związanych ze spęcznianiem sieci (czyste spęcznianie, deformacja jednoosiowa sieci spęcznionej, deformacja dwuosiowa). Rozważono również możliwość rozszerzenia teorii poprzez zastosowanie modelu szlufki w formalizmie teorii sieci typu "phantom".

### Wstęp

Przedstawiony w pracach [1,2] model splecania typu "szlufki" należy do klasy coraz częściej ostatnio stosowanych modeli typu "slip-link" [3-7]. W zastosowaniu do szczególnego problemu jakim jest deformacja jednoosiowa kauczuku model ten pozwolił na jakościowe odtworzenie wyników doświadczalnych [1] - przewidując nieliniową zależność zredukowanej siły napięcia sieci od odwrotności deformacji, z uwzględnieniem charakterystycznego maksimum występującego w zakresie ściskania. Zgodność przewidywań teoretycznych z doświadczeniem uzyskana dla jednego tylko typu deformacji nie jest jednak w pełni satysfakcjonująca. Dlatego też w niniejszej pracy zajmiemy się zastosowaniem modelu w szerszej klasie deformacji - deformacji izotropowej i jej złożań z izochorycznym jednoosiowym ściskaniem, rozciąganiem a także deformacją dwuosiową.

Deformacja izotropowa sieci polimerowych występuje na ogół w wyniku oddziaływań łańcuchów sieci z rozpuszczalnikiem.

Ponieważ zaś obecność rozpuszczalnika jest na ogół konieczna, zwłaszcza w procesie formowania sieci, deformacja izotropowa jest zjawiskiem powszechnym.

Proces izotropowego zwiększania (lub zmniejszania) objętości sieci wskutek wchłaniania (lub usuwania) rozpuszczalnika - czyli pęcznienie - jest, poza rozciąganiem, jednym z najbardziej rozpowszechnionych sposobów badania sieci i służyć może do testowania teorii sprężystości kauczuku. Metodyka przeprowadzania doświadczeń jest stosunkowo prosta a wyniki mogą być interpretowane w oparciu o postulowaną energię swobodną sieci.

W pierwszej części pracy zajmiemy się wpływem spęcznienia na zależność między siłą napięcia a stopniem jednoosiowej deformacji sieci spęcznionej. Będzie to więc przykład nieizochorycznej deformacji jednoosiowej. Szereg prac doświadczalnych wskazuje, że wraz ze wzrostem stopnia spęcznienia zmniejsza się nieliniowość zależności siły napięcia od odwrotności deformacji [7-9].

Część druga pracy poświęcona będzie czystemu pęcznieniu tj. deformacji izotropowej. Zarówno wyniki doświadczalne jak i ich interpretacje teoretyczne nie są w chwili obecnej jednoznaczne [9]. Mimo pozornej prostoty, problem pęcznienia sieci nie jest dotąd jasny i cenna jest każda próba zmierzająca do wyjaśnienia istoty tego zjawiska.

Dalej omówione będą wyniki dla złożeń spęcznienia z deformacją dwuosiową. W ostatniej części pracy przedstawiona zostanie próba analizy własności łańcucha spletanego poprzez wartości średnie (do zastosowania w modelu "phantom").

## Model

Najprostszy sposób modelowania sieci, stosowany w pracy [1] a wywodzący się wprost z tzw. "affine network theory", opiera się na równowagowej statystyce łańcuchów,  $W$ , oraz założeniu jednorodnej afinicznej deformacji sieci. Zgodnie z zaproponowanym modelem [1] konfigurację łańcucha trwale spletanego opisują dwa wektory,  $\underline{r}$  i  $\underline{r}_0$ , których wspólnym początkiem jest punkt splecania zaś końcami - końce łańcucha. Gęstość prawdopodobieństwa wystąpienia, w termicznej równowadze, stanu określonego przez  $\underline{r}, \underline{r}_0$  dana jest dla długich łańcuchów przez:

$$W(\underline{r}, \underline{r}_0) = \left[ \frac{3}{2\pi N} \right]^{5/2} \frac{r + r_0}{r r_0} \exp \left[ - \frac{3(r + r_0)^2}{2N} \right] \quad (1)$$

gdzie  $N$  jest liczbą segmentów statystycznych łańcucha ( $N \gg 1$ ) zaś odległości  $r, r_0$  wyrażone są w długościach pojedynczego segmentu ( $a_g \cong 1$ ).

Jeżeli założymy, że sieć w stanie nie zdeformowanym jest izotropowa to, zmianę energii swobodnej sieci łańcuchów spletanых wywołaną przyłożeniem deformacji afinicznej o gradientzie  $\underline{\Lambda}$ , obliczoną na jednostkę objętości, wyrazić można przez [1]:

$$\Delta F_0 = -kT\rho_0 \int d\underline{r}d\underline{r}_0 W(\underline{r}, \underline{r}_0) \ln \frac{W(\underline{A}\underline{r}, \underline{A}\underline{r}_0)}{W(\underline{r}, \underline{r}_0)} \quad (2)$$

gdzie  $\rho_0$  jest gęstością liczbową łańcuchów splątanych.

Ponieważ rozkład  $W(\underline{r}, \underline{r}_0)$  zależy w istocie jedynie od wielkości skalarnych  $|\underline{r}|$ ,  $|\underline{r}_0|$  i jest symetryczny względem zamiany  $\underline{r} \leftrightarrow \underline{r}_0$  możemy zapisać (1) w postaci:

$$\Delta F_0 = \frac{3}{2} kT\rho_0 \left[ \frac{2}{N} \langle \alpha_\lambda^2 r^2 \rangle + \frac{2}{N} \langle \alpha_\lambda r \rangle^2 + \frac{4}{3} \langle \ln \alpha_\lambda r \rangle - \frac{2}{3} \langle \ln(\alpha_\lambda r + \alpha_\lambda^0 r_0) \rangle \right] \quad (3)$$

gdzie  $\alpha_\lambda, \alpha_\lambda^0$  są funkcjami orientacji wektorów  $\underline{r}, \underline{r}_0$  zależnymi od deformacji  $\Lambda$ :

$$\alpha_\lambda = \alpha(\theta, \phi, \lambda) = |\Lambda \cdot \underline{r}| / |\underline{r}|$$

$$\alpha_\lambda^0 = \alpha(\theta_0, \phi_0, \lambda) = |\Lambda \cdot \underline{r}_0| / |\underline{r}_0|,$$

a nawiasy  $\langle . \rangle$  oznaczają średnie obliczane z rozkładem równowagowym  $W(\underline{r}, \underline{r}_0)$ .

Jeśli deformacja jest nieizochoryczna w wyrażeniu (2) należy uwzględnić zmianę gęstości łańcuchów splątanych; sprowadza się to do wprowadzenia dodatkowego czynnika  $\lambda_0^{-3}$  związanego ze stopniem deformacji izotropowej  $\lambda_0$ .

Uśrednienie oznaczane nawiasami trójkątnymi  $\langle \rangle$  ma sens uśrednienia po rozkładzie  $W(\underline{r}, \underline{r}_0)$  wielkości wektorowych  $\underline{r}, \underline{r}_0$  ale ze względu na wymienione powyżej własności rozkładu rozdziela się na uśrednianie po długości wektorów  $|\underline{r}|, |\underline{r}_0|$

oraz ich orientacji. Korzystając z wartości momentów  $|r|$  obliczonych w [1] mamy:

$$\Delta F_0 = \frac{3}{2} kT\rho_0 \left[ \langle \alpha_\lambda^2 \rangle + \frac{2}{3} \langle \alpha_\lambda \rangle^2 + \frac{2}{3} \langle \ln \alpha_\lambda \rangle - \frac{1}{2} \langle G \rangle \right] \quad (4)$$

gdzie  $\langle G \rangle$  jest małym składnikiem, który będziemy dalej pomijać.

### 1. Jednoosiowa deformacja sieci spęcznionej

Założmy teraz, że przyłożona deformacja jest złożeniem deformacji izotropowej, o stopniu deformacji  $\lambda_0$ , i jednoosiowej deformacji izochorycznej, o stopniu deformacji  $\lambda$ , tj.

$$\Lambda = \lambda_0 \begin{bmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \lambda^{-1/2} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda^{-1/2} \end{bmatrix} \quad (5)$$

Obliczenia wartości średnich przedstawione w [1] prowadzą do:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F_0 \lambda_0}{kT\rho_0} = & \frac{1}{2} \left[ \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right] + \frac{1}{4} \left[ \lambda + \frac{g_s(\lambda)}{\lambda^{1/2}} \right]^2 + \\ & + \frac{\ln \lambda + g_l(\lambda) - 1}{\lambda_0^2} - 1 \end{aligned} \quad (6)$$

W powyższym wzorze zaniedbany został (podobnie jak w [1]) mały składnik całkowy, zaś  $g_s(\lambda)$  oraz  $g_t(\lambda)$  oznaczają odpowiednio:

$$g_s(\lambda) = \frac{\text{Arsh}(\lambda^3 - 1)^{1/2}}{(\lambda^3 - 1)^{1/2}} \quad (7a)$$

$$g_t(\lambda) = \frac{\text{Arctg}(\lambda^3 - 1)^{1/2}}{(\lambda^3 - 1)^{1/2}} \quad (7b)$$

W przypadku jednoosiowego rozciągania, lub ściskania, podstawowy sens fizyczny ma siła napięcia sieci  $f_0$ . Wartość jej wynika bezpośrednio z (6). Mamy<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} \frac{\lambda_0 f_0}{kT\rho_0} &= \frac{\lambda_0}{kT\rho_0} \frac{\partial F_0}{\partial \lambda} = \\ &= \lambda - \frac{1}{\lambda^2} + \frac{\lambda}{2} \left[ 1 - \frac{g_s(\lambda)}{\lambda^{3/2}} - \frac{g_s^2(\lambda)}{2\lambda^3} + \frac{3}{2} \frac{1 - g_s^2(\lambda)}{\lambda^3 - 1} \right] + \\ &+ \frac{1}{\lambda\lambda_0^2} \left[ 1 - \frac{3}{2} g_t(\lambda) + \frac{3}{2} \frac{1 - g_t(\lambda)}{\lambda^3 - 1} \right] \quad (8) \end{aligned}$$

Wygodnie jest posługiwać się nieco zmodyfikowaną wielkością

<sup>1</sup> w pracy [1] przez omyłkę zamiast wyrazu  $g_s^2(\lambda)/2\lambda^3$  wpisano  $g_s^2(\lambda)/(\lambda^3 - 1)$ .

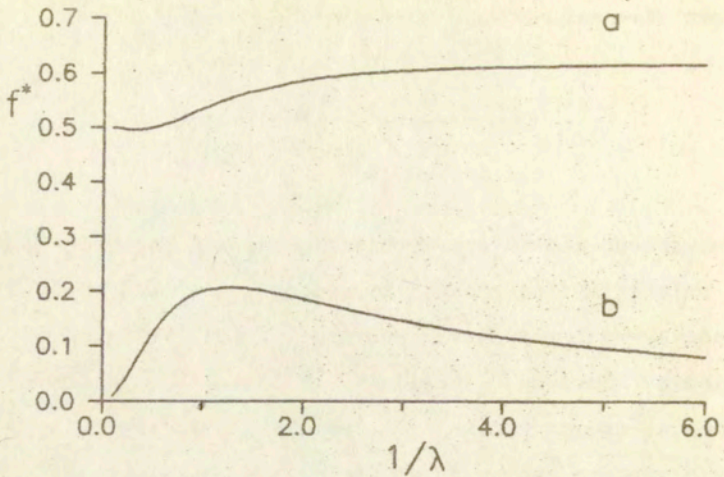


jaką jest siła zredukowana zdefiniowana przez:

$$f^* = \frac{\lambda_0 f_0}{\left[\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right] k T \rho_0} \quad (9)$$

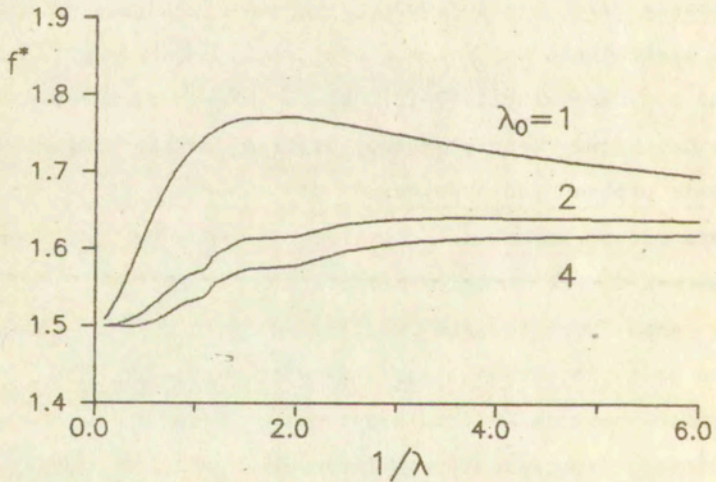
Dla klasycznego modelu sprężystości sieci bez splątania  $f^* \equiv 1$ . Efekty splątania i pęcznienia pojawiają się w  $f^*$  w postaci dwóch addytywnych poprawek. Pierwsza z nich bierze się z uśredniania iloczynu  $|\Delta r| |\Delta r_0|$  i jest niezależna od spęcznienia; druga wynika z uśrednienia logarytmu i jest odwrotnie proporcjonalna do  $\lambda_0$ . Na rysunkach 1,2 przedstawiono wkłady do zredukowanej siły napięcia sieci pochodzące od obu wymienionych wyżej poprawek oraz całkowitą siłę zredukowaną.

Pierwszy wniosek wynikający z analizy rysunków 1,2 to zmniejszanie się nieliniowości wykresów wraz ze wzrostem stopnia spęcznienia  $\lambda_0$ . Wniosek ten jest w pełni zgodny z wynikami doświadczalnymi [7-10], które interpretowano zwykle w oparciu o liniową teorię Mooney-Rivlina i stwierdzano, że nachylenie prostej dopasowywanej do danych doświadczalnych zmniejsza się ze wzrostem  $\lambda_0$  (maleje używany w tej teorii współczynnik  $C_2$ ). W naszym przypadku teoria jest nieliniowa i nie ma sensu wprowadzanie współczynnika  $C_2$ , tym niemniej widoczne jest, że krzywe ulegają wyraźnemu spłaszczeniu i ich nachylenie w punkcie  $\lambda=1$  zmniejsza się. Wnioski te dotyczą rzeczywistego spęcznienia, w którym  $\lambda_0 > 1$ . W przypadku przeciwnym,  $\lambda_0 < 1$ , wpływ składnika logarytmicznego w równaniu (4) zwiększa się i krzywe stają się coraz bardziej strome.



Rys.1

Wkłady wnoszone do zredukowanej siły napięcia sieci przez składniki równania (8): a) składnik niezależny od stopnia spęcznienia b) składnik odwrotnie proporcjonalny do  $\lambda_0^2$ .



Rys.2

Zredukowana siła napięcia sieci  $f^*$  w funkcji odwrotności stopnia deformacji,  $1/\lambda$  dla deformacji jednoosiowej sieci spęcznionej -  $\lambda_0$  stopień spęcznienia sieci.

Jak widać z rysunku 2 wartość zredukowanej siły napięcia sieci odpowiadająca dużym stopniom rozciągu  $1/\lambda \rightarrow 0$  jest niezależna od stopnia spęcznienia. Zmiana stopnia spęcznienia nie wpływa więc na absolutną wielkość wkładu do siły napięcia sieci pochodzącego od splątań. Warto zauważyć, że w przypadku  $\lambda_0 \geq 1$  względny udział splątań w całkowitej sile zredukowanej jest niewielki - nieliniowe zmiany  $f^*$  wynoszą, w rozpatrywanym zakresie deformacji, około 25% siły napięcia sieci niesplątanej. Nie oznacza to jednak, że w sieciach rzeczywistych wpływ splątań nie może być większy, zauważmy bowiem, że w przedstawionej teorii za stan wyjściowy niezdeformowanej sieci przyjęliśmy stan, w którym rozkład łańcuchów odpowiada równowagowemu rozkładowi łańcuchów nieusieciowanych. Jak wiadomo w trakcie sieciowania pojawia się tzw. kontrakcja łańcuchów co wymaga przyjęcia  $\lambda_0 < 1$  nawet dla sieci suchych tj. nie podlegających działaniu rozpuszczalnika. W konsekwencji kontrakcja łańcuchów w trakcie sieciowania może prowadzić do zwiększenia zakresu nieliniowych zmian na wykresie Mooney-Rivlina.

Podsumowując można stwierdzić, że omawiany model sieci łańcuchów splątanych przewiduje zgodną z doświadczeniem zależność siły napięcia sieci od deformacji dla zmiennych stopni wstępnego spęcznienia. Przy czym wstępny stopień spęcznienia należy traktować jako parametr zależny nie tylko od oddziaływań z rozpuszczalnikiem ale też jako zależny od rodzaju sieci (różne współczynniki kontrakcji); jest więc parametrem, który pozwala na dopasowywanie przewidywań teoretycznych do rezultatów konkretnych eksperymentów.

## 2. Równowagowe pęcznienie sieci

W tej części pracy zajmiemy się problemem pęcznienia sieci wywołanego oddziaływaniem z rozpuszczalnikiem, przy braku innych rodzajów deformacji. Zakładamy, że

$$\underline{\Lambda} = \lambda \underline{I} \quad (10)$$

gdzie  $\underline{I}$  jest tensorem jednostkowym a  $\lambda$  stopniem pęcznienia.

Zmiana energii swobodnej sieci łańcuchów splątanych wywołana przyłożeniem izotropowej deformacji  $\underline{\Lambda}$  dana jest przez:

$$\Delta F_s = RTn_c \left[ \ln \lambda + \frac{3\lambda^2}{2N} \langle (r + r_o)^2 \rangle - \frac{3}{2N} \langle (r + r_o)^2 \rangle \right] \quad (11)$$

gdzie  $n_c$  jest ilością moli łańcuchów sieci.

Obliczenie średnich,  $\langle . \rangle$ , z rozkładem równowagowym  $W(\underline{r}, \underline{r}_o)$  prowadzi do:

$$\Delta F_s = RTn_c \left[ \frac{5}{2} \lambda^2 + \ln \lambda - \frac{5}{2} \right] \quad (12)$$

Zmiana energii swobodnej określona równaniem (12) uwzględnia jedynie efekty sprężystości sieci. Rozważając rzeczywiste pęcznienie musimy również pamiętać o energii oddziaływania łańcuchów z rozpuszczalnikiem. W najprostszym

podejściu zakłada się, że całkowita zmiana energii swobodnej w procesie pęcznienia jest sumą dwóch składników, z których jeden związany jest ze swobodną energią mieszania,  $\Delta F_m$ , zaś drugi z energią deformacji sieci. Tak więc, całkowita zmiana energii swobodnej,  $\Delta F$ , dana jest przez:

$$\Delta F = \Delta F_m + \Delta F_s \quad (13)$$

Wygodnie jest posługiwać się w dalszym ciągu rozważań potencjałem chemicznym rozpuszczalnika. Różnicę potencjałów chemicznych rozpuszczalnika w sieci,  $\mu$ , i poza nią,  $\mu_o$ , otrzymujemy, zgodnie z definicją w postaci:

$$\mu - \mu_o = \left[ \frac{\partial \Delta F}{\partial n} \right]_T \quad (14)$$

gdzie  $n$  jest ilością moli rozpuszczalnika w sieci. Mamy stąd:

$$\mu - \mu_o = \left[ \frac{\partial \Delta F_m}{\partial n} \right]_T + \left[ \frac{\partial \Delta F_s}{\partial \lambda} \right]_T \left[ \frac{\partial \lambda}{\partial n} \right]_T \quad (15)$$

Wprowadzając objętość molową rozpuszczalnika,  $\gamma$ , oraz objętość nie spęcznionej sieci,  $V_o$ , mamy

$$\lambda = \left[ \frac{n\gamma + V_o}{V_o} \right]^{1/3} \quad (16)$$

skąd dochodzimy do:

$$\mu - \mu_o = \left[ \frac{\partial \Delta F_m}{\partial n} \right]_T + \left[ \frac{\partial \Delta F_s}{\partial \lambda} \right]_T \frac{\gamma}{3\lambda^2 V_o} \quad (17)$$

Na ogół zakłada się, że energia swobodna mieszania,  $\Delta F_m$ ,

wyraża się dla sieci tak samo jak dla układu nieusieciowanego. Korzystając z klasycznej teorii mieszania [19] pochodną,  $\partial\Delta F_m/\partial n$ , można wyrazić z pomocą ułamka objętościowego polimeru,  $\nu$ , oraz parametru oddziaływania  $\chi$ :

$$\left[ \frac{\partial\Delta F_m}{\partial n} \right]_T = \ln(1-\nu) + \nu + \chi\nu^2 \quad (18)$$

Oba parametry  $\nu, \chi$  dają się wyznaczyć doświadczalnie ( $\chi$  - np. z pomiarów ciśnienia pary lub osmometrii).

W przypadku równowagowego pęcznienia różnica potencjałów chemicznych rozpuszczalnika w obu fazach (w roztworze i w sieci) znika i możemy jednoznacznie wyznaczyć składową związaną z energią sprężystą sieci:

$$\left[ \frac{\partial\Delta F_s}{\partial \lambda} \right]_T \frac{\gamma}{3\lambda^2 V_0} = -\ln(1-\nu) - \nu - \chi\nu^2 \quad (19)$$

Tak więc, znajomość podstawowych parametrów układu (parametru oddziaływania  $\chi$ , objętości molowej rozpuszczalnika  $\gamma$ , objętości sieci  $V_0$  oraz równowagowego ułamka molowego rozpuszczalnika w sieci) pozwala doświadczalnie wyznaczyć pochodną energii sprężystej,  $\Delta F_s$ , względem stopnia spęcznienia. Pochodna ta zyskuje przez to specjalne znaczenie, gdyż podobnie jak pochodna energii swobodnej względem stopnia deformacji dla jednoosiowego rozciągania lub ściskania, może być wyznaczana doświadczalnie.

Wyznaczoną zgodnie z przedstawionym powyżej schematem składową sprężystą (19) interpretować można jako różnicę potencjałów chemicznych rozpuszczalnika w sieci i w równoważnym sieci układzie nieusieciowanym. Oznaczając tę różnicę przez  $\lambda\Delta\mu = \mu - \mu_1$ , gdzie  $\mu_1$  jest potencjałem chemicznym rozpuszczalnika w układzie nieusieciowanym, możemy napisać:

$$\lambda\Delta\mu = \frac{\gamma}{3\lambda V_0} \left[ \frac{\partial \Delta F_s}{\partial \lambda} \right]_T \quad (20)$$

Zajmiemy się teraz analizą teoretycznych oszacowań wielkości  $\lambda\Delta\mu$ .

W przypadku sieci afinicznych energia sprężysta izotropowej deformacji sieci ma postać:

$$\Delta F_s^{\text{aff}} = RTn_c \left[ \frac{3}{2} \lambda^2 - \frac{3}{2} - 3 \ln \lambda \right] \quad (21)$$

gdzie wyraz logarytmiczny  $3 \ln \lambda = \ln(V/V_0)$  wprowadzony przez Flory'ego w celu uwzględnienia entropii mieszania łańcuchów jest dyskusyjny i według wielu autorów niepotrzebny. Korzystając z energii sprężystej danej przez (21) otrzymujemy dla sieci afinicznych:

$$\lambda\Delta\mu = \frac{\gamma}{V_0} RTn_c \left[ 1 - \frac{1}{\lambda^2} \right] \quad (22)$$

Dla czterofunkcyjnych sieci typu "phantom" mamy natomiast:

$$\Delta F_s^{Ph} = RTn_c \frac{3}{4} (\lambda^2 - 1) \quad (23)$$

skąd

$$\lambda \Delta \mu = \frac{\gamma}{2V_0} RTn_c \quad (24)$$

Jak widać z rów.(21) teoria sieci afinicznych przewiduje wzrost wielkości  $\lambda \Delta \mu$  wraz ze wzrostem stopnia spęcznienia podczas gdy w teorii sieci typu "phantom"  $\lambda \Delta \mu = \text{const}$ . W modelu sieci rozważanym w tej pracy energia swobodna spęcznienia łańcuchów trwale splątanych dana jest przez równanie (12) i prowadzi do:

$$\lambda \Delta \mu = \frac{5}{3} RTn_c \frac{\gamma}{V_0} \left[ 1 + \frac{3}{5\lambda^2} \right] \quad (25)$$

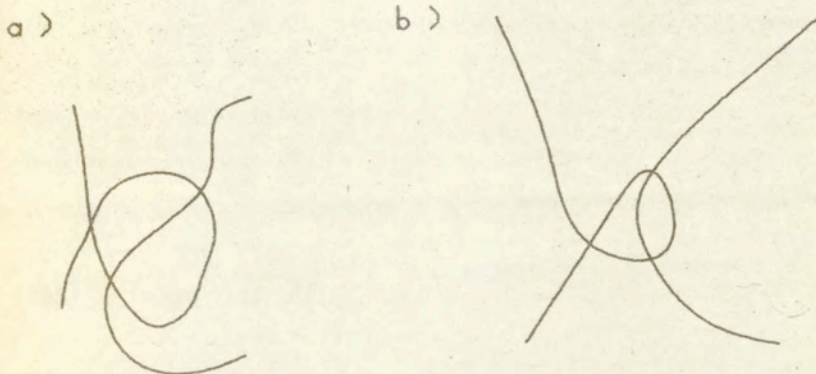
tj. do  $\lambda \Delta \mu$  malejącego wraz ze wzrostem deformacji. Do identycznego wniosku prowadzą również inne teorie splątania [5,7]. Z eksperymentu wynika [9] natomiast, że na ogół zależność  $\lambda \Delta \mu$  od stopnia spęcznienia posiada maksimum tzn. początkowo rośnie, i po osiągnięciu pewnej wartości maleje. Taki też typ zależności przewiduje teoria Flory'ego - Ermana [11,14].

Zastanówmy się obecnie jakie są możliwe przyczyny niewłaściwych przewidywań przedstawianej teorii.

Jak widać z przedstawionej dyskusji, wyniki zgodne z doświadczeniem można byłoby otrzymać, gdyby sieć dla małych stopni spęcznienia zachowywała się podobnie do niesplątanej



sieci afinicznej, zaś przy większych stopniach spęczenia - jak sieć splątana. Czyli tak jakby splątania stawały się, w miarę wzrostu stopnia spęczenia, coraz bardziej znaczące. W istocie wydaje się, że rozumowanie to powinno być słuszne. Rozważmy bowiem dwie sytuacje przedstawione na Rys.3.



Rys.3

Dwa trwale splątane łańcuchy: a) dla małego stopnia spęczenia - splątanie nieefektywne, b) dla dużego stopnia spęczenia - splątanie efektywne.

Na rysunku 3a przedstawiono dwa trwale splątane (w sensie topologicznym) łańcuchy, które jednak dalekie są od proponowanego modelu; mają bowiem dużą swobodę względnego przemieszczania się i efektywność splątania jest niewielka. Te

same łańcuchy po zwiększeniu odległości koniec-koniec (np. poprzez spęczniecie) przedstawiono na rys.3b. W tym przypadku splątanie wyraźnie ogranicza ilość możliwych konfiguracji obu łańcuchów. Nasuwający się wniosek jest jednoznaczny - spęczniecie może powodować zwiększanie liczby efektywnie splątanych łańcuchów. Oczywiście podobny wniosek można by również odnieść do innych rodzajów deformacji, w tym deformacji jednoosiowej. Wydaje się jednak, że w tym ostatnim wypadku efekt jest dużo słabszy jeśli zakłada się izochoryczność deformacji.

Założmy, że ułamek molowy łańcuchów splątanych,  $\nu_s$ , jest funkcją stopnia spęczenia:  $\nu_s = \nu_s(\lambda)$ . Energia swobodna pęczenia sieci dana jest wówczas przez:

$$\Delta F_s = RTn_c (1-\nu_s) \frac{3}{2} (\lambda^2 - 1) + RTn_c \nu_s \left[ \frac{5}{2} (\lambda^2 - 1) + \ln \lambda \right] \quad (26)$$

zaś

$$\lambda \Delta \mu = \frac{\gamma}{V_0} RTn_c \left[ 1 + \frac{2}{3} \nu_s + \frac{1}{3\lambda^2} \nu_s + \frac{d\nu_s}{d\lambda} \frac{\lambda^2 - 1 + \ln \lambda}{3\lambda} \right] \quad (27)$$

W miarę nasycania się ilości łańcuchów trwale splątanych ( $\nu_s \rightarrow 0$ ) drugi ze składników staje się coraz mniejszy i  $\lambda \Delta \mu$  jest funkcją malejącą  $\lambda$ . Z drugiej strony dla dużych wartości  $d\nu_s/d\lambda$  pomijalny może być składnik pierwszy i  $\lambda \Delta \mu$  może być funkcją rosnącą. Wzór (27) nadaje się więc do opisu wyników

doświadczalnych, pod warunkiem odpowiedniego doboru funkcji  $\nu_{\bullet}(\lambda)$ .

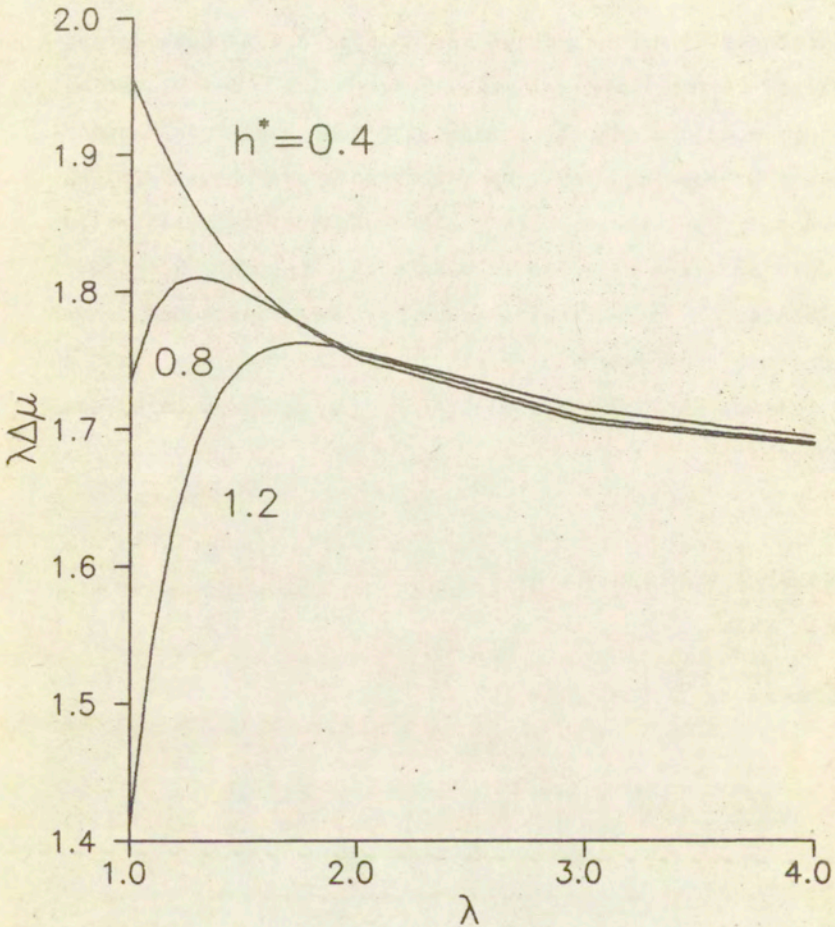
Zależność ilości efektywnie splątanych łańcuchów od deformacji,  $\nu_{\bullet}(\lambda)$ , nie wynika bezpośrednio z własności założonego modelu sieci i trzeba ją dodatkowo postulować. Najprostszym rozwiązaniem jest przyjęcie skokowej miary efektywności splątania, tzn. przyjęcie założenia, że efektywnie splątane są tylko te łańcuchy których odległości koniec-koniec,  $h$ , przekraczają pewną krytyczną wielkość  $h^*$ . Po uwzględnieniu równowagowej statystyki łańcuchów,  $W(h)$ , w sieci, ułamek efektywnie splątanych łańcuchów wyraża się wówczas przez:

$$\nu_{\bullet}(\lambda) = \int_{\lambda h > h^*} W(h) dh = 4\pi \left[ \frac{3}{2\pi N} \right]^{3/2} \int_{h^*/\lambda}^{\infty} \exp\left[-\frac{3h^2}{2N}\right] h^2 dh \quad (28)$$

zaś pochodna  $d\nu_{\bullet}(\lambda)/d\lambda$ , przez:

$$\frac{d\nu_{\bullet}}{d\lambda} = 4\pi \left[ \frac{3}{2\pi N} \right]^{3/2} \frac{1}{\lambda} \left[ \frac{h^*}{\lambda} \right]^3 \exp\left[-\frac{3h^{*2}}{2N\lambda^2}\right] \quad (29)$$

Na rysunku (4) przedstawiono obliczoną na podstawie wzorów (27-29) zależność zmiany potencjału chemicznego  $\lambda\Delta\mu$  dla trzech wybranych wartości krytycznej odległości koniec-koniec. Wartości te wybrano tak aby ich kwadraty równe były odpowiednio: 0.1, 0.4, 1 średniej kwadratowej odległości koniec-koniec łańcuchów swobodnych  $\langle h^2 \rangle = N$ .



Rys.4

Zmiany potencjału chemicznego  $\lambda\Delta\mu$  w funkcji stopnia sępcznienia  $\lambda$  dla wybranych wartości krytycznej odległości koniec-koniec  $h^*$ .

Jak widać z rysunku dla najmniejszej z wybranych wartości  $h^*$ ,  $\lambda\mu$  maleje ze wzrostem stopnia deformacji - czego należało się spodziewać, gdyż prawie wszystkie łańcuchy spełniają warunek trwałego splątania dla dowolnego stopnia spęcznienia. W miarę wzrostu  $h^*$  wykresy zmieniają swój kształt -  $\lambda\mu$  staje się funkcją niemonotoniczną. Obserwowany wzrost  $\lambda\mu$  dla małych stopni spęcznienia wiąże się ze wzrostem ilości efektywnie splątanych łańcuchów. Po nasyceniu się ilość trwale splątanych łańcuchów nie zmienia się i  $\lambda\mu$  maleje ze wzrostem  $\lambda$ . Zwiększając  $h^*$  przesuamy zakres  $\lambda$ , w którym występuje nasycenie ilości łańcuchów a tym samym przesuamy maksima krzywych w stronę większych  $\lambda$ . Okazuje się więc, że nawet tak prosty - skokowy mechanizm kontroli efektywności splątań wytłumaczyć może wszystkie obserwowane doświadczalnie typy zachowań sieci ( $\lambda\mu$ : malejące, rosnące lub mające maksimum).

Podsumowując przedstawione wyniki dotyczące spęczniania sieci wyciągnąć można następujący wniosek.

Najbardziej podstawowy model sieci łańcuchów splątanych z wiązami typu "szlufki" tj. model uwzględniający zmiany konformacji pojedynczych łańcuchów i zakładający jednakową efektywność wszystkich topologicznych splątań, niezależną od stopnia spęcznienia, nie tłumaczy zachowania się sieci spęcznianej (maksimum  $\lambda\mu$  od  $\lambda$ ). Przewidywania modelu można skorygować postulując zmienną z deformacją efektywność splątań topologicznych. Ogólnie rzecz biorąc, w modelach uwzględniających kontaktowy charakter splątań ("slip-link", "szlufka") efektywność splątań kontrolowana jest przede

wszystkim przez ilość splątania, tę z kolei rozłożyć można na dwa czynniki: ilość splątania na łańcuch i ilość splątanych łańcuchów. W przypadku przedstawionego modelu zakłada się, że na jeden łańcuch przypada zawsze jedno splątanie, stąd też dopuszczonym sposobem zmiany efektywności splątania jest zmiana ilości łańcuchów efektywnie splątanych ( $\nu_{\text{e}}$ ). Uogólnienie modelu zaproponowane przez Adolfa [3] pozwala na wprowadzenie dodatkowych parametrów wpływających na efektywność splątania: ilości "szlufek" przypadających na łańcuch  $M > 1$ , oraz zmiennej średnicy "szlufek" (niekoniecznie mających wielkość nieskończenie małą). Nie wydaje się jednak, żeby takie rozszerzenie modelu mogło wносить jakościowe zmiany przewidywanego zachowania sieci.

### 3. Deformacja dwuosiowa

Trzecim typem deformacji jaki dość często stosuje się w doświadczeniach i który może służyć do testowania teorii - jest deformacja dwuosiowa. Tensor gradientu deformacji ma dla niej postać:

$$\Lambda = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\lambda_1 \lambda_2} \end{bmatrix} \quad (30)$$

Energię swobodną deformacji sieci obliczamy ze wzoru (4) (w dalszym ciągu zaniedbujemy mały wyraz  $\langle \theta \rangle$ ). Specyficzny

charakter deformacji pojawia się w postaci funkcji  $\alpha_\lambda$ . Dla deformacji dwuosiowej jest to funkcja dwóch zmiennych, kątów  $\varphi, \theta$ , i wyraża się następująco:

$$\alpha_\lambda = \sqrt{\lambda_1^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \lambda_2^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + \frac{\cos^2 \theta}{\lambda_1 \lambda_2}} \quad (31)$$

Interesującym wyrażeniem jest w przypadku deformacji dwuosiowej różnica naprężeń głównych, którą wyrazić można za pomocą energii swobodnej deformacji jak następuje:

$$\frac{f}{KT\rho_0} = \lambda_1 \frac{\partial \Delta F_e}{\partial \lambda_1} - \lambda_2 \frac{\partial \Delta F_e}{\partial \lambda_2} \quad (32)$$

Dla modelu klasycznego (sieć afiniczna lub "phantom"),  $\Delta F_e \propto \alpha_\lambda^2$  i różnica naprężeń głównych:

$$f \propto \lambda_1^2 - \lambda_2^2 \quad (33)$$

W przypadku sieci łańcuchów splątanych energia swobodna deformacji wyraża się wzorem (4), co prowadzi do

$$\frac{f}{KT\rho_0} = \lambda_1^2 - \lambda_2^2 + 2\langle \alpha_\lambda \rangle \times \left[ \lambda_1 \frac{\partial \alpha_\lambda}{\partial \lambda_1} - \lambda_2 \frac{\partial \alpha_\lambda}{\partial \lambda_2} \right] + \left\langle \frac{1}{\alpha_\lambda} \left[ \lambda_1 \frac{\partial \alpha_\lambda}{\partial \lambda_1} - \lambda_2 \frac{\partial \alpha_\lambda}{\partial \lambda_2} \right] \right\rangle \quad (34)$$

gdzie

$$\lambda_1 \frac{\partial \alpha_\lambda}{\partial \lambda_1} - \lambda_2 \frac{\partial \alpha_\lambda}{\partial \lambda_2} = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \sin^2 \theta \left[ \lambda_1^2 \cos^2 \varphi - \lambda_2^2 \sin^2 \varphi \right]}{\sqrt{\lambda_1^4 \lambda_2^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \cos^2 \theta + \lambda_1^2 \lambda_2^4 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi}} \quad (35)$$

a nawiasy trójkątne oznaczają średnie po kątach  $\theta, \varphi$ .

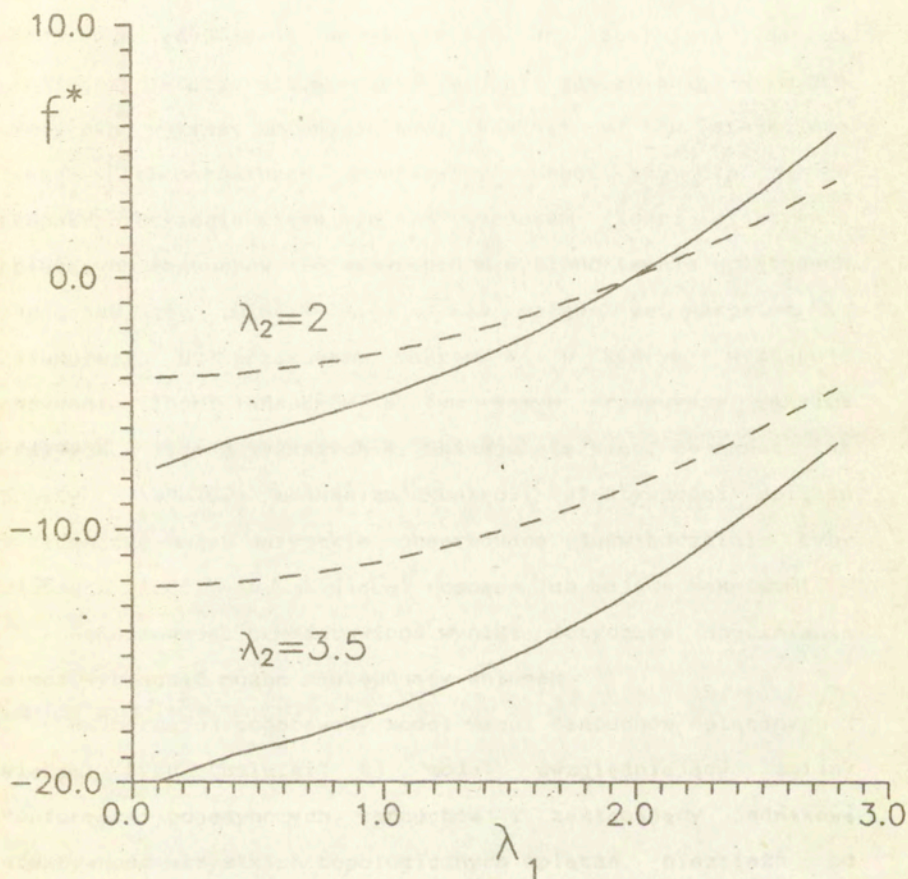
Łatwo pokazać, że uwzględnienie wstępnego spęczniania o stopniu  $\lambda_0$  powoduje modyfikację wzoru (34) do postaci:

$$\frac{f\lambda_0}{KT\rho_0} = \lambda_1^2 - \lambda_2^2 + 2\langle \alpha_\lambda \rangle \lambda_1 \frac{\partial \alpha_\lambda}{\partial \lambda_1} - \lambda_2 \frac{\partial \alpha_\lambda}{\partial \lambda_2} + \frac{1}{\lambda_0^2} \left\langle \frac{1}{\alpha_\lambda} \left[ \lambda_1 \frac{\partial \alpha_\lambda}{\partial \lambda_1} - \lambda_2 \frac{\partial \alpha_\lambda}{\partial \lambda_2} \right] \right\rangle \quad (36)$$

Obliczenia numeryczne zredukowanej różnicy naprężeń głównych  $f$  prowadzą do wyników przedstawionych na rysunku 5. Porównanie wykresów dla sieci łańcuchów splątanych (linie ciągłe) z wykresami dla sieci klasycznej (linie przerywane) wskazują, że splątania poniżej pewnej granicznej wartości stopnia deformacji obniżają różnicę naprężeń głównych, zaś powyżej, zwiększają. Charakterystyczne i jakościowo nowe jest pojawienie się punktu przegięcia w zakresie ściskania.

Powyzsze przewidywania zgodne są z wynikami doświadczalnymi. Trudno jednak byłoby osiągnąć pełną zgodność z doświadczeniem, które dowodzi gwałtownego spadku (wzrostu wartości bezwzględnej!) różnicy naprężeń głównych poniżej punktu przegięcia. Wydaje się, że jest to efekt skończonej rozciągliwości łańcuchów, czego rozważany model asymptotyczny (długie łańcuchy) nie uwzględnia.





Rys. 5

Zależność zredukowanej różnicy naprężeń głównych  $\lambda_1 \frac{\partial \Delta F_e}{\partial \lambda_1} - \lambda_2 \frac{\partial \Delta F_e}{\partial \lambda_2}$  od stosunku deformacji  $\lambda_1$  dla deformacji dwuosiowej. Wartości  $\lambda_2$  podano na rysunku. Linie przerywane odpowiadają sieci bez splątań; ciągłe sieci łańcuchów splątanych.

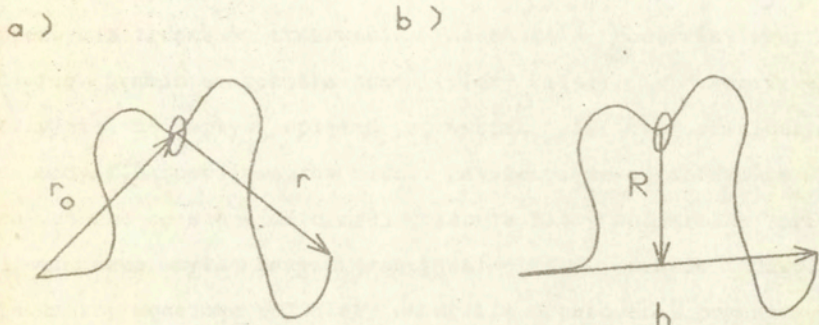
#### 4. Własności łańcucha średniego

Istotną niewygodą modelu łańcucha splątanego z więzmem typu "szlufki" jest potrzeba posługiwania się dwoma wektorami wskazującymi końce łańcucha,  $\underline{r}, \underline{r}_0$ , zamiast jednym wektorem koniec-koniec,  $\underline{h}$ , jak w przypadku łańcucha swobodnego. Dwuargumentowe funkcje statystyczne nie dają się wprost porównywać z funkcjami jednoargumentowymi. Stąd też wygodnie jest posłużyć się pojęciem "łańcucha średniego". Nazywać tak będziemy dalej czysto teoretyczny twór, którego własności odpowiadać będą wartościom średnim obliczanym w zespole łańcuchów o tej samej odległości koniec-koniec. Energia swobodna tak zdefiniowanego łańcucha dana jest przez:

$$\hat{F}(\underline{h}) = \left\langle F(\underline{r}, \underline{r}_0) \right\rangle_{\underline{r} - \underline{r}_0 = \underline{h}} \quad (37)$$

gdzie  $\left\langle \cdot \right\rangle_{\underline{r} - \underline{r}_0 = \underline{h}}$  oznacza średnią z równowagowym rozkładem prawdopodobieństwa po stanach z ustalonym wektorem koniec-koniec. Wprowadzając współrzędne jak na Rys.6 mamy

$$\frac{\hat{F}(\underline{h})}{kT} = \frac{\int W(\underline{h}/2 + \underline{R}, \underline{h}/2 - \underline{R}) \ln W(\underline{h}/2 + \underline{R}, \underline{h}/2 - \underline{R}) d\underline{R}}{\int W(\underline{h}/2 + \underline{R}, \underline{h}/2 - \underline{R}) d\underline{R}} \quad (38)$$



Rys. 6

Współrzędne używane do opisu łańcucha spletanego:

a) podstawowe -  $r, r_0$ ; b) pomocnicze  $\underline{h}, \underline{R}$  .  $\underline{h} = r + r_0$  ,  $\underline{R} = (r_0 - r)/2$

Jak można pokazać (patrz Dodatek) dla symetrycznej funkcji  $f(\underline{r}, \underline{r}_0) = f(\underline{r}_0, \underline{r})$  spełniona jest równość:

$$\int f(\underline{h}/2 + \underline{R}, \underline{h}/2 - \underline{R}) d\underline{R} = 2\pi \frac{1}{\underline{h}} \int_0^{\underline{h}} dx \int_h^{\infty} dy f(x+y, x-y) (x^2 - y^2) \quad (32)$$

Przyjmując  $f(\underline{r}, \underline{r}_0) = W(\underline{r}, \underline{r}_0)$  otrzymujemy:

$$\int W(\underline{h}/2+\underline{R}, \underline{h}/2-\underline{R}) \cdot d\underline{R} = \left[ \frac{3}{2\pi N} \right]^{5/2} 2\pi \frac{1}{h} \int_0^h dx \int_h^\infty dy y \exp\left[-\frac{3y^2}{2N}\right] -$$

$$= \left[ \frac{3}{2\pi N} \right]^{3/2} \exp\left[-\frac{3h^2}{2N}\right] \quad (40)$$

Prowadzi to do oczywistego wniosku, że łańcuch splątany, w którym punkt splątania jest zupełnie swobodny równoważny jest łańcuchowi swobodnemu (rozkład gaussowski). Równość (40) potwierdza wynik uzyskany w [1], co jest pierwszym testem poprawności metody.

Przyjmując z kolei  $f = W(\underline{r}, \underline{r}_0) \ln W(\underline{r}, \underline{r}_0)$  i wykorzystując (40) możemy przystąpić do obliczenia  $\hat{F}(\underline{h})$ . Otrzymujemy:

$$\hat{F}(\underline{h}) = \frac{2\pi}{G(\underline{h})h} \int_0^h dx \int_h^\infty dy y \exp\left[-\frac{3y^2}{2N}\right] \left[ \frac{3y^2}{2N} + \ln(y+x) + \ln(y-x) - \ln y \right]$$

(41)

gdzie  $G(\underline{h})$  jest standardowym rozkładem gaussowskim.

Po elementarnych przekształceniach i pominięciu małych wyrazów rzędu  $1/N$ , energię swobodną "łańcucha średniego" wyrazić można przez:

$$\hat{F}(\underline{h}) = \hat{F}(0) + E(\underline{h}) +$$

$$+ E(\underline{h}) \cdot \int_0^\infty dt \exp(-E(\underline{h})t) \left[ \sqrt{1+t} \ln \frac{\sqrt{1+t} + 1}{\sqrt{1+t} - 1} - 2 - \frac{2}{3(1+t)} \right]$$

(42)

gdzie  $E(h)$ ,

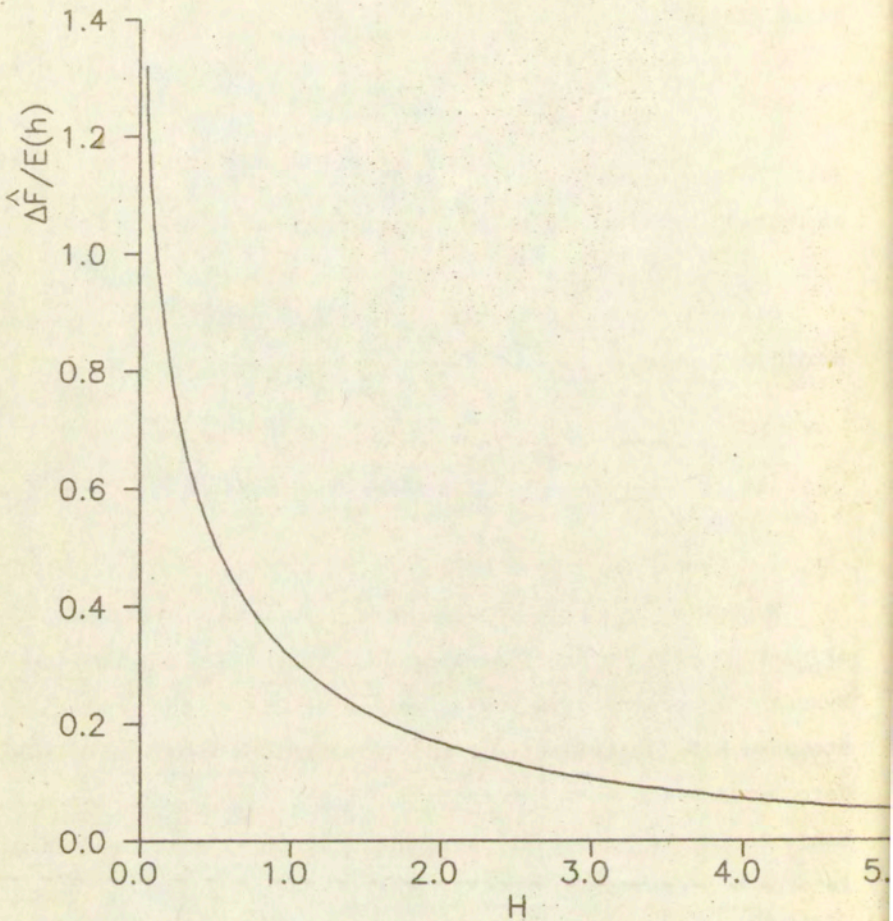
$$E(\underline{h}) = \frac{3\underline{h}^2}{2NkT} \quad (43)$$

jest bezwymiarową energią swobodną deformacji łańcucha swobodnego przeliczoną na pojedynczy segment.

Dla małych  $t$ , osobliwy składnik równania (42) można przybliżyć przez:

$$\sqrt{1+t} \ln \frac{\sqrt{1+t} + 1}{\sqrt{1+t} - 1} = 2 \left[ 1 + \frac{1}{3(1+t)} + \frac{1}{5(1+t)^2} + \dots \right] \quad (44)$$

Wygodnie jest porównywać energię deformacji,  $\Delta F(\underline{h}) = F(\underline{h}) - F(0)$ , z energią deformacji łańcucha gaussowskiego. Wykres (7) przedstawia zależność  $\Delta \hat{F}(\underline{h})/E(\underline{h})$  od wartości stosunku  $h/N$ . Jak widać wartość średniej energii swobodnej deformacji  $\Delta \hat{F}(\underline{h})$  wraz ze wzrostem  $h$  maleje w porównaniu z  $E(h)$ . Znaczący to, że efekty splątania stają się coraz mniej istotne w miarę rozciągania łańcuchów - silny spadek entropii wywołany rozprostowywaniem się łańcuchów jest dominujący a udział zmian entropii wynikający z możliwości ślizgania się łańcucha maleje. Powyższe wnioski wydają się zgodne z intuicyjnymi oczekiwaniami - w silnie skłębionym, nienaprzężonym łańcuchu spodziewać się można większych wpływów splątania niż w wyprostowanym i naprzężonym łańcuchu.



Rys.7

Zależność zredukowanej energii deformacji łańcucha  
średniego od zredukowanego wektora koniec-koniec,  $H=h/N$

## Podejście alternatywne

Problem splątania pojawił się w literaturze we wczesnych latach 60-tych. Po pierwszych pracach omawiających ogólne koncepcje zjawiska, pojawiła się fundamentalna teoria Edwardsa [20], która choć ścisła, w swym formalizmie była (i jest) niezwykle trudna w stosowaniu. Nowa fala nadeszła wraz z teorią "domain of constraints" (Flory [14]). W teorii tej przyjęto, że wpływ splątania sprowadza się do ograniczenia swobody fluktuacji węzłów sieci. Założono, że ograniczenia te są zależne od stanu deformacji. Teoria Flory'ego Ermana przez długi czas była bezkonkurencyjna - dwa prawie dowolne parametry modelowe pozwalały na ścisłe dopasowanie przewidywań teorii do wyników doświadczalnych.

Mimo bezsprzecznych sukcesów teorii "domain of constraints", nie ustawały próby przedstawiania modeli splątania opartych na mniej arbitralnych założeniach. Klasą takich modeli są modele typu "slip-link". Ich koncepcja wynika z założenia, że splątania mają charakter oddziaływań punktowych (tj. łańcuchy splątane oddziałują na siebie poprzez punkt wzajemnego kontaktu fizycznego) i odnoszą się bardziej do łańcucha niż węzłów sieci. Zaproponowany w [1] model szlufki jest najprostszym przykładem realizacji tego typu założeń.

W ostatnim czasie pojawiły się dwie ważne prace dotyczące modeli "slip-link" - praca Adolfa [3] i Higgisa [4]. W pierwszej z nich autorowi udało się rozwiązać zadanie bardziej ogólne od przedstawionego w [1]. Adolf rozważył bowiem układ

składający się z łańcucha z k-więzami (typu szlufki). Zauważył przy tym, że suma statystyczna takiego układu daje się przedstawić w postaci splotu (Duhema):

$$Q(N) = \int_0^N dn_1 G(\underline{r}_1, n_1) \cdot \int_0^{N-n_1} dn_2 G(\underline{r}_2, n_2) \cdot \dots \cdot \int_0^{N-n_1+\dots-n_k} dn_k G(\underline{r}_k, n_k) \quad (45)$$

gdzie  $\underline{r}_1 \dots \underline{r}_k$  są wektorami koniec-koniec podłańcuchów,  $n_1 \dots n_k$  odpowiednio ich długościami konturowymi a  $G(\underline{r}, n)$  funkcjami rozkładu (gaussowskimi). Jak można pokazać transformata Laplace'a splotu (45),

$$\tilde{Q}(P) = \int_0^{\infty} Q(N) \exp(-NP) dN, \quad (46)$$

równa jest iloczynowi transformat dla podłańcuchów,  $\tilde{G}(P_i)$ ,

$$\tilde{Q}(P) = \prod_{i=1}^k \tilde{G}(P_i) \quad (47)$$

Transformaty funkcji gaussowskich  $\tilde{G}(P_i)$  daje się łatwo obliczyć. Co więcej,  $\tilde{Q}(P)$  ma taką samą funkcyjną postać jak  $\tilde{G}$  i transformata daje się odwrócić:

$$Q(N) = \frac{1}{N^{3/2}} \left[ \frac{3}{2\pi} \right]^{k+\frac{1}{2}} \frac{\sum |r_i|}{\prod |r_i|} \exp \left[ - \frac{3 \left( \sum |r_i| \right)^2}{2N} \right] \quad (48)$$

Wzór ten jest uogólnieniem na przypadek  $k > 2$  wzoru z pracy [1]. Warto zauważyć jednak różnice. Po pierwsze  $Q$  nie jest znormalizowana tak jak była znormalizowana funkcja rozkładu  $W(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$  tj.  $\int Q d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_k \neq 1$ . Stąd też pojawia się odmienna



zależność od ilości segmentów,  $N$ , w czynniku przedeksponencjalnym. Po drugie, tak prosty sposób wyprowadzenia sumy statystycznej był możliwy dzięki założeniu, że  $N$  jest zmienną ciągłą, a nie dyskretną.

O ile funkcja rozkładu otrzymana przez Adolfa jest bez wątpienia bardziej ogólna od tej, której użyto w [1], to jednak sposób jej zastosowania do modelowania własności sprężystych sieci jest zbyt uproszczony. Adolf założył m.in. że średnia logarytmu  $\langle \log r^2 \rangle$  jest równa logarytmowi średniej  $\log \langle r^2 \rangle$ . Nie udało mu się przez to adtworzyć niektórych faktów doświadczalnych jak np. istnienia na wykresie Mooney-Rivlina maksimum w obszarze ściskania ( $\lambda < 1$ ).

Drugim interesującym modelem typu szlufki ("slip-link") jest model Higgisa [4]. Teoria przedstawiona przez niego zasada się na założeniu, że w warunkach termicznej równowagi występuje równość potencjałów chemicznych segmentów zawartych w różnych podłańcuchach łańcucha splątanego. Potencjał w wielkim zespole kanonicznym dla łańcucha o wektorze koniec-koniec  $r$ , można zapisać jako:

$$\Xi(r) = \int_0^{\infty} dN \left( \frac{3}{2\pi N} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{3r^2}{2N}\right] \cdot \exp\left[\frac{\mu N}{kT}\right] \quad (49)$$

gdzie  $\mu$  - jest potencjałem chemicznym segmentów łańcucha.

Prawa strona równania (49) jest transformatą Laplace'a po zmiennej  $N$  i daje się obliczyć podobnie jak (46), stąd:

$$\Xi(r) \propto \frac{1}{r} \exp\left[-\beta r\right] \quad (50)$$

gdzie  $\beta = \sqrt{6\mu/kT}$  jest funkcją deformacji, którą określić można

z warunku dodatkowego, że średnia ilość segmentów pomiędzy sąsiednimi splątaniami jest równa  $N_0$ :

$$\langle N(r) \rangle = \frac{3\langle r \rangle}{\beta} = N_0 \quad (51)$$

W stanie nie zdeformowanym ( $\lambda=1$ ) -

$$\langle r \rangle = \frac{2}{\beta_0} \quad (52)$$

oraz

$$N_0 = \frac{3\langle r \rangle_0}{\beta_0} \quad (53)$$

Skąd otrzymujemy:

$$\beta_0 = \sqrt{6/N_0} \quad (54)$$

Rozdzielając średnią  $\langle r \rangle$  na średnią kątową i średnią po module  $|r|$ , tak jak we wzorze (3), uzyskujemy:

$$\beta(\lambda) = \sqrt{6/N_0} \cdot \langle \alpha_\lambda \rangle \quad (55)$$

Suma statystyczna wielkiego zespołu kanonicznego,  $\Xi$ , prowadzi w prosty sposób do wielkiego potencjału,  $\bar{\Xi} = -kT \ln \Xi$

$$\bar{\Xi} = \beta r + \ln r \quad (56)$$

Podstawiając w (56) równanie (55) oraz  $r = r_{|\lambda=1} \alpha_\lambda$  otrzymujemy:

$$\bar{\Xi}/kT = r_{|\lambda=1} \alpha_\lambda \sqrt{6/N_0} \langle \alpha_\lambda \rangle + \ln(r_{|\lambda=1} \alpha_\lambda) \quad (57)$$

Przejdzie od pojedynczego łańcucha do sieci (izotropowej w stanie nie zdeformowanym) polega na uśrednieniu po orientacjach łańcuchów, co prowadzi do:

$$\frac{1}{kT\rho_e} \langle \bar{\sigma} \rangle = \langle \alpha_\lambda \rangle^2 + \langle \ln \alpha_\lambda \rangle + \text{const} \quad (58)$$

i siły napięcia w deformacji jednoosiowej

$$\frac{f}{kT\rho_e} = 2\langle \alpha_\lambda \rangle \frac{d\langle \alpha_\lambda \rangle}{d\lambda} + \left\langle \frac{1}{\alpha_\lambda} \frac{d\langle \alpha_\lambda \rangle}{d\lambda} \right\rangle \quad (59)$$

Jak widać wzór (58) wyprowadzony przez Higgsa jest bardzo podobny do podstawowego w tej pracy wzoru (4). Różnice sprowadzają się do dwóch składników:  $\langle \alpha_\lambda^2 \rangle$  i  $-1/2\langle G \rangle$ . Pierwszy z nich opisuje zachowanie klasycznej sieci afinicznej i na wykresie Mooney-Rivlina objawia się jako stała; drugi jest zanedbywalnie mały. W swojej porównawczej analizie Higgs nazwał przedstawiony w pracach [1,2] model - siecią słabo spletaną. nazwę tę zasugerowało zestawienie wyników dla jednoosiowej deformacji izochorycznej; model [1] przewidywał (w.g. Higgsa) słabszą zmienność siły zredukowanej w funkcji deformacji na wykresie Mooney-Rivlina. W miejscu tym należy jednak podkreślić, że zarówno nazwa, jak i sugerujące ją wyniki są mylące. Higgs dokonał bowiem renormalizacji obu zależności (4) i (59) tak by przechodziły przez ten sam punkt dla  $\lambda=1$ . Pierwszy składnik w równaniu (4) jest we współrzędnych Mooney-Rivlina dodatnią stałą i powoduje jedynie przesunięcie wykresu funkcji (59). Jakościowo obie funkcje są więc identyczne. Dopiero sztucznie wprowadzona normalizacja spłaszcza wykres funkcji (4).

Kolejnym wartym odnotowania modelem sieci splątanej jest model zaproponowany przez Gaylorda i Douglasa [18]. Autorzy ci w sformuowaniu modelu posłużyli się bardzo ogólnymi rozważaniami typu skalowania oraz podstawowymi założeniami - przyjęli, że energię swobodną łańcucha splątanego podzielić można na:

- składnik wynikający z wzajemnego połączenia segmentów (efekt globalny) rzędu  $r^2/N$ ,
- składnik wynikający z lokalnych ograniczeń konformacyjnych (charakteryzowanych przez parametr  $\xi$ ) rzędu  $N/\xi^2$ .

Postulując dalej zasadę separowalności współrzędnych (?) i zasady skalowania, Gaylord i Douglas otrzymali ostatecznie wzór na energię swobodną deformacji sieci typu:

$$\Delta F \propto \frac{a}{N} \sum_i^s (\lambda_i^2 - 1) + bN \sum (\lambda_i^{-2\beta} - 1) \quad (60)$$

gdzie  $a, b$  i  $\beta$  są stałymi ( $\beta = -1/2$  dla deformacji izochorycznej), a  $\lambda_i$  są stosunkami deformacji wzdłuż kierunków głównych.

Teoria Gaylorda, Douglasa przy odpowiednim doborze parametrów prowadzi do wyników zgodnych z doświadczeniem: dla deformacji jednoosiowej, i w ograniczonym zakresie dla deformacji dwuosiowej.

## Podsumowanie

Podstawowy wniosek jaki wysnuć można z przedstawionych w tej pracy wyników i omówień literaturowych to coraz bardziej powszechne odchodzenie od dominującej do tej pory teorii splątań wg. Flory'ego i Ermana [14]. Arbitralne założenia lokalizujące efekty splątań w węzłach sieci nie znajduje potwierdzenia w symulacjach komputerowych [21] i w nowszych teoriach stają się zupełnie niepotrzebne. Grupa teorii typu "slip-link", które były przedmiotem naszej uwagi, jest w obecnej chwili w stanie skutecznie konkurować z teorią "domain of constraints". Zalety teorii "slip-link" to:

- prostota modelu (bez sztucznych założeń),
- punktowy charakter splątań odpowiadający intuicyjnym oczekiwaniom,
- względna łatwość formalizmu matematycznego (podstawowe rozwiązania mają postać zamkniętą).

Spośród zastrzeżeń najistotniejsze są oczywiście te, które dotyczą rozbieżności przewidywań z wynikami doświadczalnymi. W przypadku teorii Flory'ego efektywny sposób dopasowywania się do danych doświadczalnych wiąże się z dwoma dowolnymi parameterami występującymi w teorii. Nie zawsze ma to sens fizyczny, gdyż przyjmowane wartości parametrów wykraczają poza dopuszczalny obszar. Teoria przedstawiona w tej pracy, w swojej podstawowej wersji, jest uniwersalna i nie uwzględnia parametrów modelowych. W takiej postaci przewiduje poprawnie zachowanie się sieci w deformacji jedno- i dwuosiowej (jakościowo), zawodzi zaś przy spęcznianiu. Jak zostało to pokazane możliwe jest jednak wprowadzenie parametru

(efektywność splątania), który porawia zgodność z doświadczeniem. Dyskusja nad sensem i własnościami tego parametru wykracza poza zakres obecnej pracy. W pewnym sensie wiąże się on z fenomenologicznymi pojęciami wprowadzonymi we wczesnych teoriach splątań [22]. Wymaganiem teorii jest jednak by parametr ten dał się sformułować w kategoriach teorii statystycznych modelu mikroskopowego. Rozwój w tym kierunku może poprawić zgodność ilościową teorii z doświadczeniem.

Drugim krytycznym punktem przedstawionej teorii jest formaliz sieci afinicznych. W tym najprostszym z możliwych podejść sieć modelowana jest jako zbiór w zasadzie niezależnych łańcuchów, które spełniają jedynie wymagania postulowanego rozkładu równowagowego wektorów koniec-koniec. Brak rzeczywistych połączeń między łańcuchami i struktury połączeń węzłów jest oczywistym uproszczeniem. Metoda alternatywna (bogatsza) mogłaby wzorować się na teorii typu "phantom", która nakazuje traktować położenia ruchomych węzłów jako stopnie swobody układu. W tym przypadku pojęciem podstawowym staje się energia swobodna łańcucha sieci wyrażona w funkcji odległości międzywęzłowych - czyli wektorów koniec-koniec. W ostatnim rozdziale przedstawiliśmy jeden z możliwych sposobów określenia tej energii jako energii średniej łańcucha przy zadanej odległości między jego końcami. Otrzymane rozwiązanie traktować można jako wstępny etap prac zmierzających do urealnienia stosowanego modelu sieci.

DODATEK A

Niech funkcja  $f$ , będzie funkcją dwóch wektorowych zmiennych  $\underline{x}, \underline{y} \in \mathbb{R}^3$  zależącą jedynie od długości obu wektorów tj.

$$f(\underline{x}, \underline{y}) = F(x, y) \quad (\text{A.1})$$

Mamy

$$\int_{\mathbb{R}^3} f(\underline{x} + \underline{r}, \underline{y} - \underline{r}) d\underline{r} = \int f(\underline{x}, \underline{y} + \underline{x} - \underline{r}) d\underline{r} = \iiint \delta(\underline{x} + \underline{y} - \underline{r} - \underline{r}) f(\underline{r}, \hat{\underline{r}}) d\underline{r} d\hat{\underline{r}} \quad (\text{A.2})$$

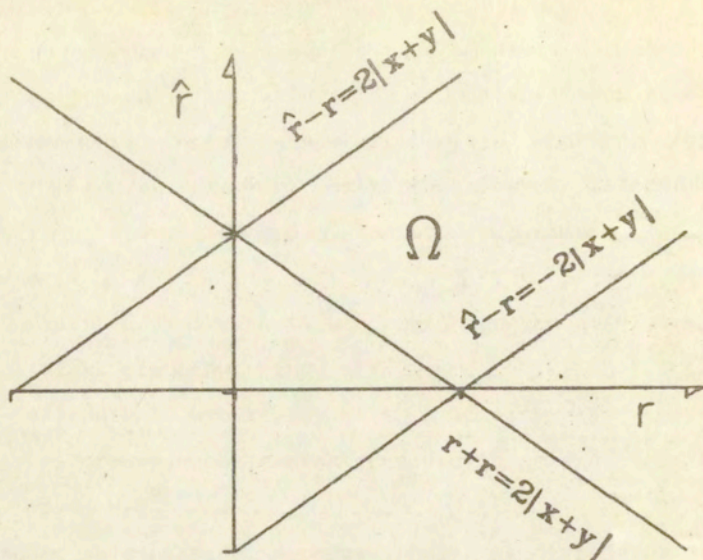
Przedstawiając  $\delta(\cdot)$  w postaci transformaty Fouriera i dokonując przejścia do współrzędnych sferycznych  $(r, \theta, \phi)$ ,  $(\hat{r}, \hat{\theta}, \hat{\phi})$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint e^{iq(\underline{x} + \underline{y})} e^{-iq\underline{r}} e^{-iq\underline{r}} f(\underline{r}, \hat{\underline{r}}) dq d\underline{r} d\hat{\underline{r}} = \\ & 8 \iiint \frac{\sin q|\underline{x} + \underline{y}|}{q|\underline{x} + \underline{y}|} \sin(qr) \sin(q\hat{r}) r \hat{r} F(r, \hat{r}) dq dr d\hat{r} \quad (\text{A.3}) \end{aligned}$$

Wyrażenie (A.3) przekształcamy wykorzystując elementarne tożsamości trygonometryczne i całkujemy po  $q$ :

$$\begin{aligned} & 4 \iiint \frac{\sin q|\underline{x} + \underline{y}|}{q|\underline{x} + \underline{y}|} \left[ \cos \frac{r + \hat{r}}{2} - \cos \frac{r - \hat{r}}{2} \right] r \hat{r} F(r, \hat{r}) dq dr d\hat{r} = \\ & = \frac{2\pi}{|\underline{x} + \underline{y}|} \left[ \int_{|\underline{x} + \underline{y}| > (r + \hat{r})/2} r \hat{r} F(r, \hat{r}) dr d\hat{r} - \int_{|\underline{x} + \underline{y}| > |r - \hat{r}|/2} r \hat{r} F(r, \hat{r}) dr d\hat{r} \right] \quad (\text{A.4}) \end{aligned}$$

Różnica całek występujących w nawiasie kwadratowym odpowiada całce w obszarze  $\Omega$  jak na rysunku A.1.



Rys. A.1

Obszar całkowania,  $\Omega$ , występujący w równaniu (A.4)

Zamiana współrzędnych na

$$r_+ = \frac{r + \hat{r}}{2} \qquad r_- = \frac{r - \hat{r}}{2} \qquad (A.5)$$

prowadzi do ostatecznego wyniku:

$$\int_{\mathbb{R}^2} f(x+\varepsilon, y-\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2\pi}{|x+y|} \int dr_- \int dr_+ (r_+^2 - r_-^2) F(r_+, r_-, r_+, r_-) \qquad (A.6)$$



SPIS LITERATURY

1. M.Kość, Coll. & Polym.Sci., 266, 105, (1988)
2. M.Kość, Prace IPPT, 44, (1986)
3. D.Adolf, Macromolecules, 21, 228, (1988)
4. P.Higgs, R.C.Ball, Macromolecules, przedstawione do publikacji
5. R.C.Ball, M.Doii, S.F.Edwards, M.Warner, Polymer, 22, 1010, (1981)
6. A.Ziabicki Coll. & Polym. Sci., 254, 1, (1976)
7. W.W.Graesley, D.S.Pearson, J.Chem.Phys., 66, 3363, (1977)
8. G.Allen, M.J.Kirkham, J.Padget, G.Price, Trans Faraday Soc., 67, 1278, (1971)
9. P.J.Flory, Y-I.Tatara, J.Polym.Sci., Polym. Phys. Ed., 13, 683, (1975)
10. M.Gottlieb, R.J.Gaylord, Polymer, 24, 1644, (1983)
11. M.Gottlieb, R.J.Gaylord, Macromolecules, 17, 2024, (1984)
12. T.Vilgis, F.Boue, Polymer, 27, 1154, (1986)
13. H.M.James, E.Guth, J.Chem.Phys., 11, 445, 1943 ibid. 15, 669, (1947)
14. P.J.Flory, B.Erman, Macromolecules, 13, 800, (1980)
15. P.J.Flory, Polymer J., 17, 1, (1985)
16. P.J.Flory, Macromolecules, 12, 119, 1979
17. G.Marrucci, Rheol. Act., 18, 193, (1979)
18. R.J.Gaylord, J.F.Douglas, Polymer Bulletin, 18, 347-354, (1987)
19. P.J.Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University, Ithaca, NY, 1969
20. H.Vangerko, L.R.G.Treloar, J.Phys.D., 1978, 11, 1969
21. D.Adolf, Macromolecules, złożone do publikacji
22. N.R.Langley, Macromolecules, 1, 348, 1968