

Реальные цепи

Учет объемного эффекта (размерность – d)

Вероятность мономера взаимодействовать с удаленным

Объем мономера – b^d , заполненный объем клубка – R^d ,

Клубок является рыхлым образованием, доля полимера $2 \div 6\%$:

в хорошем растворителе он больше набухает в растворителе ($2 \div 2,5\%$);

в плохом растворителе плотность увеличивается, но незначительно ($\sim 6\%$).

Плотность мономеров в клубке N/R^d

Φ^* – объемная доля контактов $\sim b^d N/R^d$

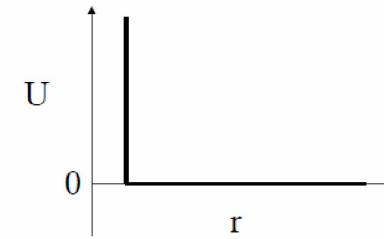
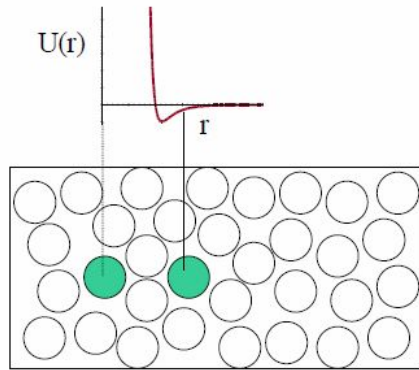
для Гаусса $R = bN^{1/2}$ $\Phi^* \sim N^{1-d/2}$

для $N \gg 1$ $d > 2$ $\Phi^* \ll 1$

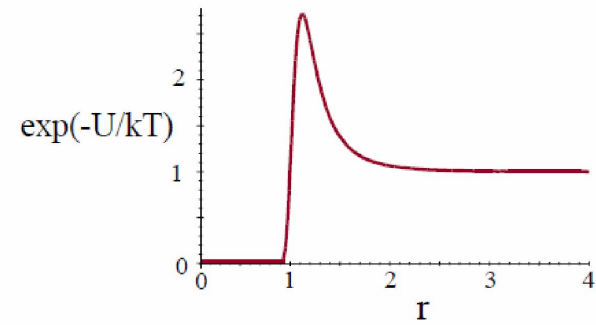
Общее число контактов – $N\Phi^* \sim N^{2-d/2} \gg 1$

Взаимодействие двух мономеров в растворе

атермальный

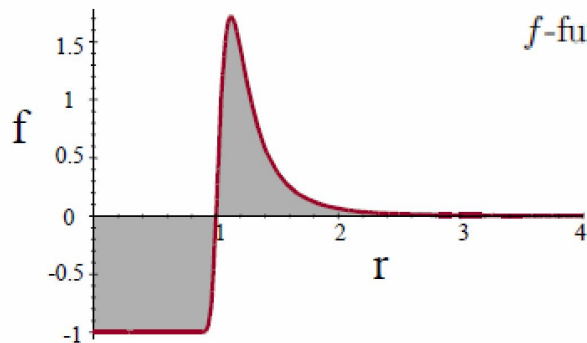


Вероятность двух мономеров быть на r в растворе при температуре T $\exp(-U(r)/kT)$



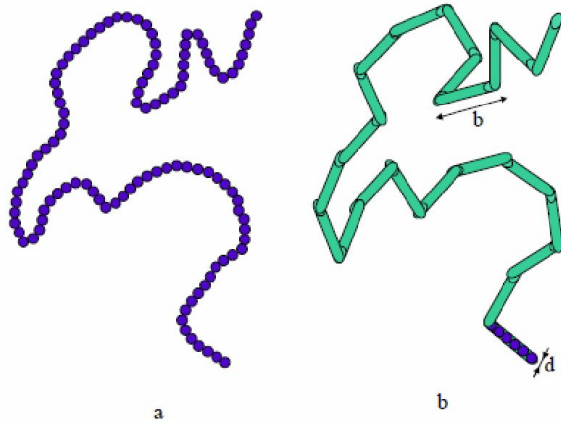
Функция Майера разность между Больцманом (r) и вероятностью на беск. Расстоя
 $f(r) = \exp(-U(r)/kT) - 1$

The **excluded volume** v is defined as minus the integral of the Mayer f -function over the whole space.



$$v = - \int f(\vec{r}) d^3r = \int (1 - \exp[-U(r)/(kT)]) d^3r \quad (3.7)$$

Реальные цепи



Using the renormalization of $N = nd/b$ and the spherical results $v_s \approx d^3$ and $w_s \approx d^6$, the cylindrical Kuhn monomer has

$$v_c \approx v_s \left(\frac{n}{N}\right)^2 \approx v_s \left(\frac{b}{d}\right)^2 \approx b^2 d \quad (3.10)$$

$$w_c \approx w_s \left(\frac{n}{N}\right)^3 \approx w_s \left(\frac{b}{d}\right)^3 \approx b^3 d^3 \quad (3.11)$$

Figure 3.5: a) Chain with symmetric monomers. b) Chain with strongly asymmetric cylindrical Kuhn segments of length b and diameter d .

Парное вз-вие при малых концентр.
тогда плотность свободной энергии F_{int}/V
можно разложить по числ. концентрации c_n
Первый пропорционален парному – искл.об.
Второй – тройное взаим-вие

$$\frac{F_{int}}{V} = \frac{kT}{2} (vc_n^2 + wc_n^3 + \dots) \approx kT \left(v \frac{N^2}{R^6} + w \frac{N^3}{R^9} + \dots \right)$$

For athermal spherical monomers of diameter d , $v \approx d^3$ and $w \approx d^6$.

Цепь n сфер. мономеров диаметром d

Цепь N цилиндров длиной b и диаметром d

$$v_s n^2 = v_c N^2 \quad w_s n^3 = w_c N^3$$

as coefficients in Eq. 3.8. The excluded volume of strongly asymmetric objects (long rods) $v_c \approx b^2 d$ is much larger than their occupied volume $v_0 \approx bd^2$, since $b \gg d$. The ratio of excluded volume and occupied volume is the aspect ratio $v_c/v_0 = b/d$. If the aspect ratio of the rod polymer is large enough, excluded volume creates nematic liquid crystalline ordering in solutions of rods, originally derived by Onsager. Once the excluded volumes of

- A. Athermal solvents. $v \approx b^2 d$ Высокая T
- B. Good solvents. $0 < v < b^2 d$
- C. Theta solvents. $v = 0$

D. Poor solvents. At temperatures below θ , the attractive well dominates the interactions and it is more likely to find monomers close together. In such poor solvents the excluded volume is negative signifying an effective attraction.

$$-b^2 d < v < 0 \quad (3.15)$$

Ethanol is a poor solvent for polystyrene.

E. Non-solvents. The limiting case of the poor solvent is called non-solvent.

Мономер-р-ль притяжение сильнее, чем мон. мон.
 $v > b^2 d$ и стремится к атермальному при выс. T

Теория Флори для хор. растворителя

В хорошем растворителе цепь N мономеров
Имеет размер $R > R_0 = Nb^{1/2}$ Гауссова

Вероятность для 2 мономера быть в искл.
объеме другого равна $v \cdot N/R^3$

Пенальти за это $kT v \cdot N/R^3$

Для всех мономеров энергия вз-вия
 $kT v \cdot N^2 / R^3$

Энтропия $F_{ent} \approx kT \frac{R^2}{Nb^2}$

Минимум свободной энергии $F = F_{int} + F_{ent} \approx kT \left(v \frac{N^2}{R^3} + \frac{R^2}{Nb^2} \right)$

$$\frac{\partial F}{\partial R} = 0 = kT \left(-3v \frac{N^2}{R^4} + 2 \frac{R_F}{Nb^2} \right)$$

$$R_F^5 \approx vb^2 N^3$$

$$R_F \approx v^{1/5} b^{2/5} N^{3/5}$$

Набухание

$$\frac{R_F}{bN^{1/2}} \approx \left(\frac{v}{b^3} N^{1/2} \right)^{1/5} \quad \text{for } \frac{v}{b^3} N^{1/2} > 1$$

Параметр взаимодействия

$$z \equiv \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{v}{b^3} N^{1/2} \approx \frac{F_{int}(R_0)}{kT} \approx v \frac{N^2}{R_0^3} \approx \frac{v}{b^3} N^{1/2}$$

Цепь набухает, если параметр взаимодействия велик

$$R \sim N^\nu b$$

swollen linear polymer. For the ideal linear chain the exponent $\nu = 1/2$. In the language of fractal objects, the fractal dimension of an ideal polymer is $\mathcal{D} = 1/\nu = 2$, while for a swollen chain it is lower $\mathcal{D} = 1/\nu = 5/3$. More sophisticated theories lead to a more accurate estimate of the scaling exponent of the swollen linear chain in 3-dimensions.

$$\nu \cong 0.588$$

$$(3.24)$$

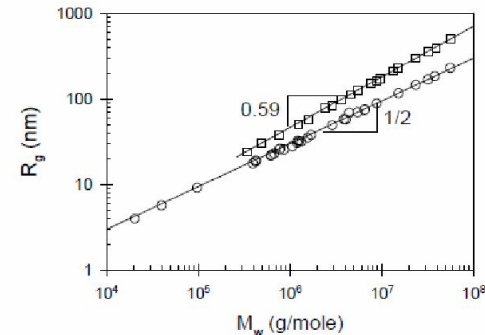


Figure 3.6: Molar mass dependence of the radius of gyration from light scattering in dilute solutions for polystyrenes in a θ -solvent (cyclohexane at $\theta = 34.5^\circ\text{C}$, circles) and in a good solvent (benzene at 25°C , squares). Data are compiled in L. J. Fetters, et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **23**, 619

T-зависимость

$$f(r) = \exp\left[-\frac{U(r)}{kT}\right] - 1 \approx -1 \quad \text{for } r < b \text{ where } U(r) \gg kT \quad (3.91)$$

The second part is for monomer separations larger than their size ($r > b$), where the magnitude of the interaction potential is small compared to the thermal energy. In this regime, the exponential can be expanded and the Mayer f -function is approximated by the ratio of the interaction energy and the thermal energy.

$$f(r) = \exp\left[-\frac{U(r)}{kT}\right] - 1 \approx -\frac{U(r)}{kT} \quad \text{for } r > b \text{ where } |U(r)| < kT \quad (3.92)$$

The excluded volume v can be estimated using Eq. 3.7 with these two parts of the Mayer f -function.

$$\begin{aligned} v &= -4\pi \int_0^\infty f(r) r^2 dr \approx 4\pi \int_0^b r^2 dr + \frac{4\pi}{kT} \int_b^\infty U(r) r^2 dr \\ &\approx \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) b^3 \end{aligned} \quad \theta \approx -\frac{4\pi}{b^3 k} \int_b^\infty U(r) r^2 dr$$

The end-to-end distances of the chains in the unperturbed state (with no applied external force) are given by Eqs. 2.7 and 3.20 with $v \approx b^3$.

$$R_0 \approx bN^{1/2} \quad \text{ideal} \quad (3.25)$$

$$R_F \approx bN^{3/5} \quad \text{real} \quad (3.26)$$

Since both ideal and real chains are self-similar fractals, the same scaling applies to subsections of the chains of size r containing n monomers.

$$r \approx bn^{1/2} \quad \text{ideal} \quad (3.27)$$

$$r \approx bn^{3/5} \quad \text{real} \quad (3.28)$$

Note that there are fewer monomers within the same distance r in the real chain case compared with the ideal chain because the real chain is swollen.

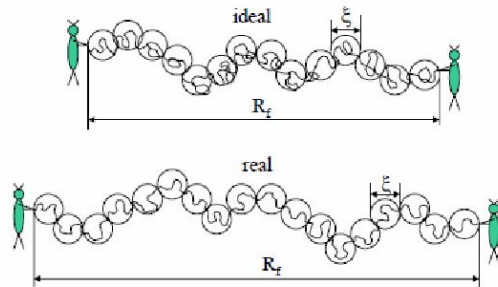


Figure 3.8: Maxwell demons stretching ideal and real chains of the same contour length with the same force f .

$$\xi \approx bg^{1/2} \quad \text{ideal} \quad \xi \approx \frac{R_0^2}{R_f} \quad \text{ideal}$$

$$\xi \approx bg^{3/5} \quad \text{real} \quad \xi \approx \frac{R_F^{5/2}}{R_f^{3/2}} \quad \text{real}$$

$$F(N, R_f) \approx kT \frac{N}{g} \approx kT \frac{R_f}{\xi} \approx kT \left(\frac{R_f}{R_0} \right) \quad \text{ideal}$$

$$F(N, R_f) \approx kT \frac{N}{g} \approx kT \frac{R_f}{\xi} \approx kT \left(\frac{R_f}{R_F} \right)^{5/2} \quad \text{real}$$

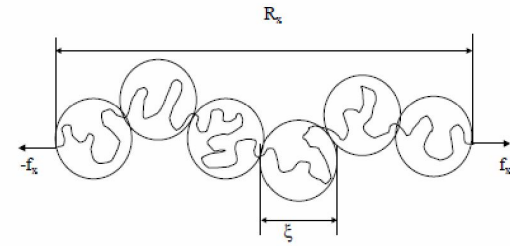


Figure 2.13: An elongated chain is only stretched on its largest length scales. Inside the tension blob, the conformation of the chain is essentially unperturbed by the stretch.

$$f \approx \frac{kT}{\xi} \approx \frac{kT}{R_0^2} R_f \approx \frac{kT}{R_0} \frac{R_f}{R_0} \quad \text{ideal}$$

$$f \approx \frac{kT}{\xi} \approx \frac{kT}{R_F^{5/2}} R_f^{3/2} \approx \frac{kT}{R_F} \left(\frac{R_f}{R_F} \right)^{3/2} \quad \text{real}$$

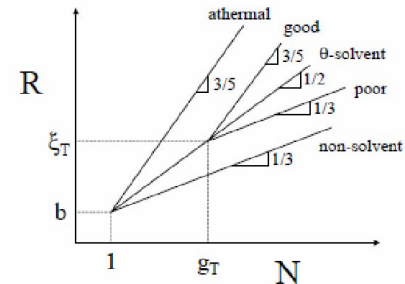


Figure 3.15: End-to-end distance of dilute polymers in various types of solvents, sketched on logarithmic scales. In a θ -solvent the thermal blob size is infinite. For athermal solvent and nonsolvent the thermal blob is the size of a single monomer. Good and poor solvents have intermediate thermal blob size (shown here for the specific example of equivalent thermal blobs in good and poor solvent).

2. Физические состояния и структура полимеров.

- **Фазовые, агрегатные состояния полимеров**
- Агрегатное состояние определяется характером движения молекул в телах.
- Существуют три агрегатных состояния:
- 1 – *газообразное* (колебательное, вращательно-поступательное движение частиц);
- 2 – *жидкое* (поступательное движение происходит реже, так как упаковка более плотная, чем в газах; колебательное движение, перескок из одного состояния в другое, в это время возможно вращательное и поступательное движение);
- 3- *твердое*.
- В термодинамике понятие *фаза* - это физически однородная часть системы, отделенная от других ее частей границами раздела и отличающаяся от них составом и термодинамическими свойствами, независимыми от ее массы.
- Три фазовых состояния с точки зрения термодинамики:
- газообразное – в газообразном агрегатном состоянии.
- жидкое.
- кристаллическое (твердое).
- Жидкие фазы не имеют структуры, но с точки зрения агрегатного состояния жидкие фазы могут быть твердыми, например, стекло.
- *Стекло* - жидкое фазовое состояние, агрегатное состояние - твердое с точки зрения структуры тело может быть упорядоченным (дальний кристаллический порядок), которое легко определяется разными методами. Это кристаллические вещества.
- В стеклах дальний порядок отсутствует, есть только ближний порядок – упорядочение молекул. Такие вещества называются аморфными.
- Полимеры могут находиться в твердом и жидком стеклообразном состоянии. В газообразном состоянии нельзя получить полимеры, так как молекула большая и температура испарения сильно отличается от температуры разложения.

Фазовый состав полимеров

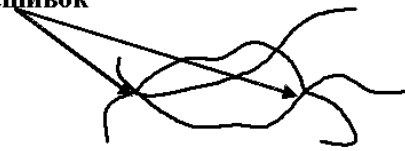
- **Однофазные** (полностью аморфные, статистические сополимеры, совместимые смеси, изотропные расплавы)
- **Гетерофазные** (частично-кристаллические, блочные, привитые, жидкокристаллические, несовместимые смеси, наполненные композиты)

Фазовое состояние полимеров

- Кристаллическое
- Жидкокристаллическое
- Аморфное
- Изотропный расплав
(раствор)

- **Специфические состояния полимеров.**
- *Жидкое вязкотекучее состояние* – вязкости огромны, намного порядков выше вязкости низкомолекулярных веществ.
- *Жидкокристаллическое состояние*, характеризующееся тем, что в одном из направлений сохраняются свойства кристаллических веществ, а в перпендикулярном к этому направлению уже нет дальнего порядка, реализуется жидкое состояние.
- **Высокоэластическое состояние**
- *Высокоэластическое состояние* - это способность к большим упругим, то есть полностью обратимым деформациям.
- Основные условия его возникновения:
- Наличие длинных полимерных цепей в материале. Молекулярная масса – десятки сотен тысяч, миллионов.
- Цепи должны быть достаточно гибкими. Все каучуки отвечают этим требованиям. ПЭ при $t > t_{пл}$ – существует в каучукоподобном состоянии.
- Цепи должны образовывать молекулярную сетку (наличие химических сшивок). Если клубки не сшитые, то произойдет необратимая деформация. Химические сшивки препятствуют возникновению необратимых деформаций.

места сшивок

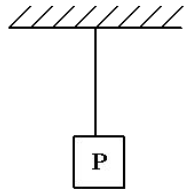


Резина – вулканизированный, сшитый каучук. Сшивка бывает серная и радиационная. Степень сшивания зависит от функциональности сшивающего агента.

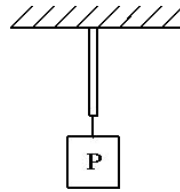
Природа высокоэластической (ВЭ) деформации.

Признаки ВЭ состояния, выделение его.

Проволока при повышении температуры расширяется, груз опускается (упругость энергетическая). Сопротивление очень большое, силы должны быть большие. Это энергетическая деформация.



При повышении температуры резинка будет сокращаться, и груз будет не опускаться, а подниматься - энтропийная упругость, связанная с конформационной упругостью клубков, к которым приложена сила. Внутренняя энергия не изменяется.

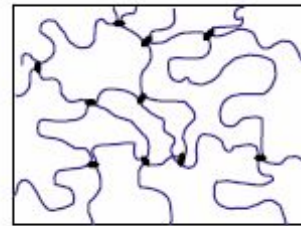


Поведение газа аналогично, т.к. при сжатии упругость возникает за счет изменения движения частиц.

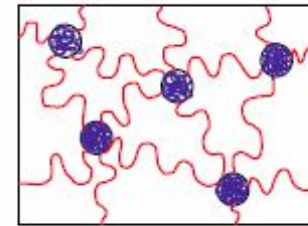
Рассмотрим на примере одиночной цепи:

$$W(r) = \left(\frac{3}{2} \pi Zl^2\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2Zl^2}\right)$$

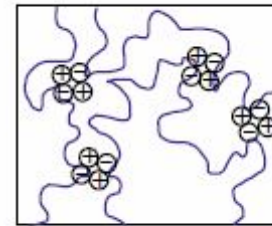
Для свободно-сочлененной цепи: l – длина сегмента, Z – их число.



a



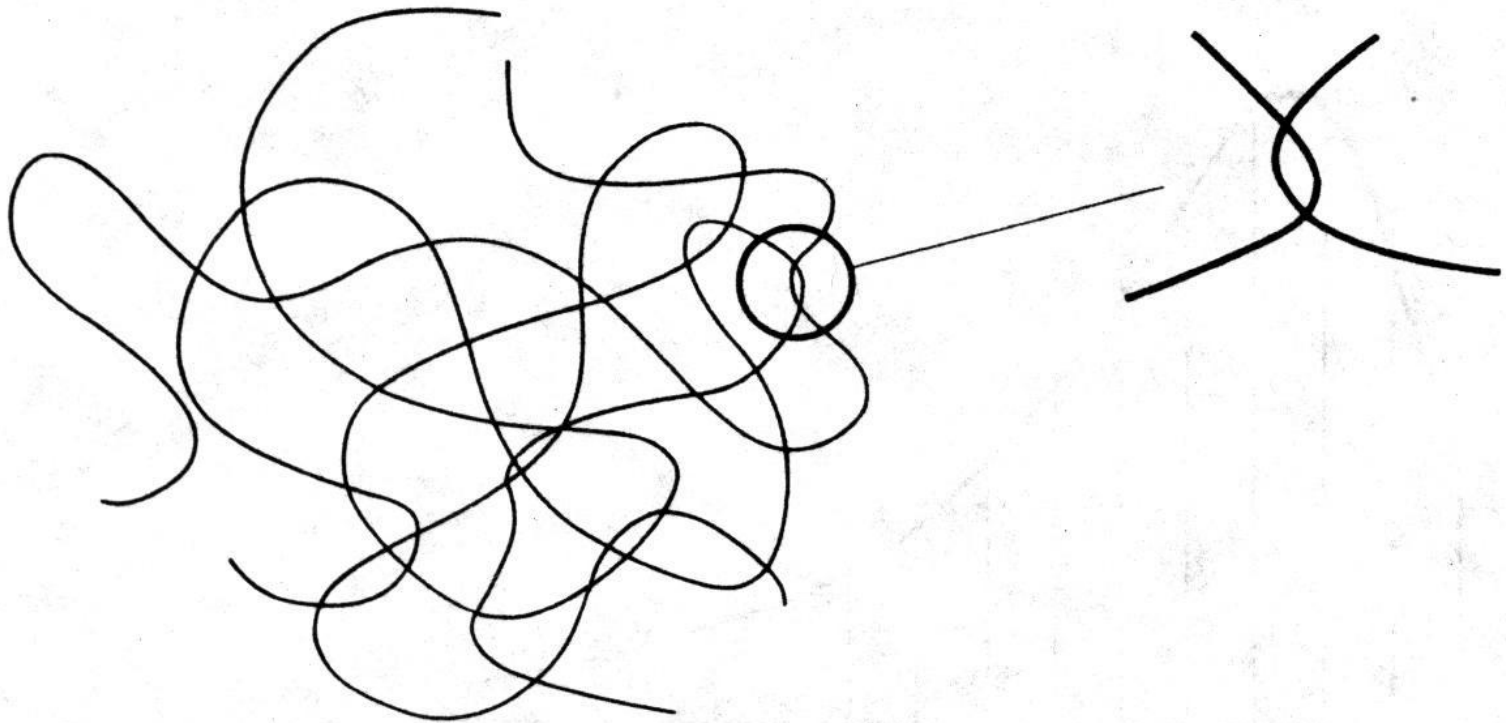
b



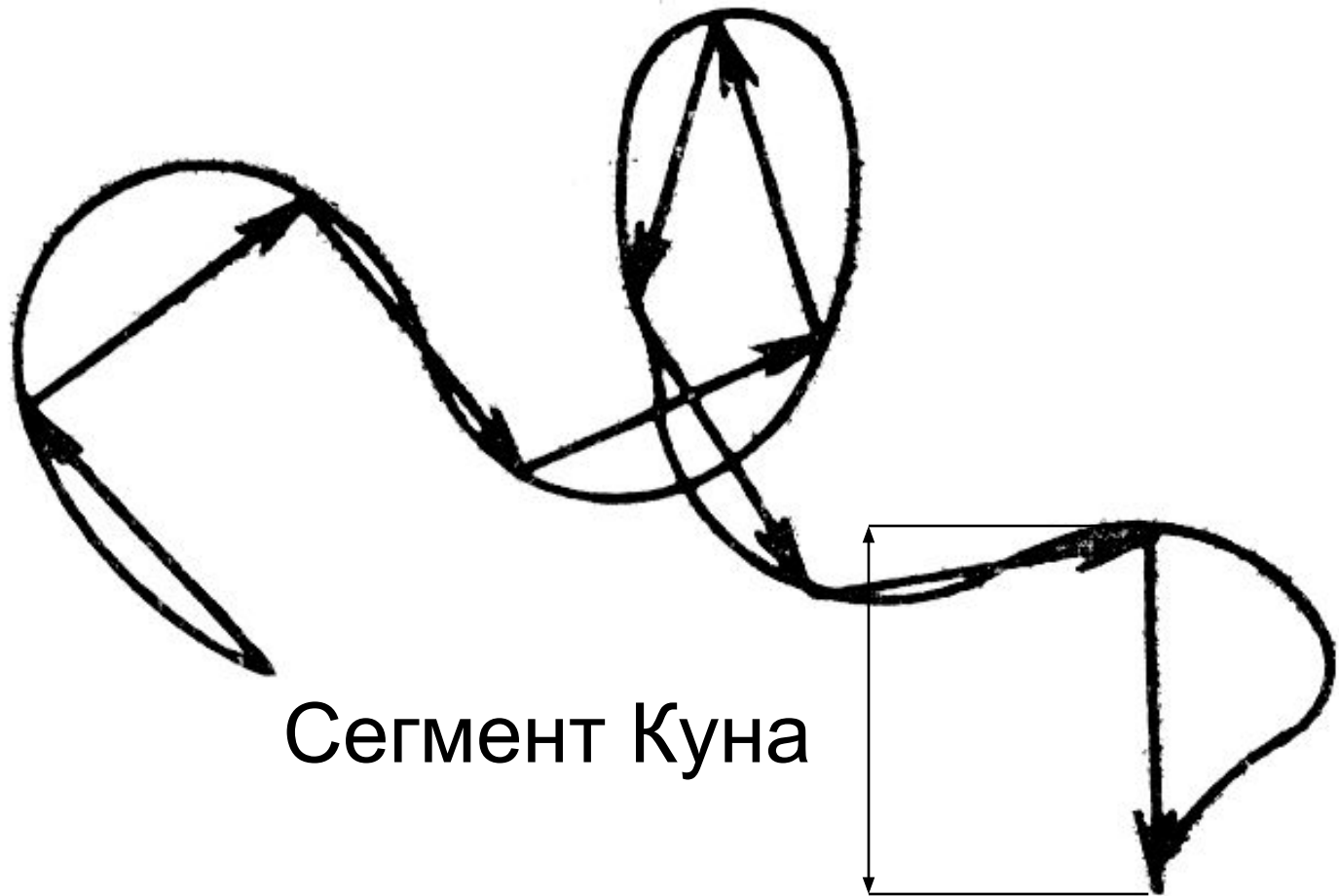
c

Figure 6.4: Weak physical bonds: (a) hydrogen bonds; (b) block copoly micelles; (c) ionic associations.

Сетка зацеплений

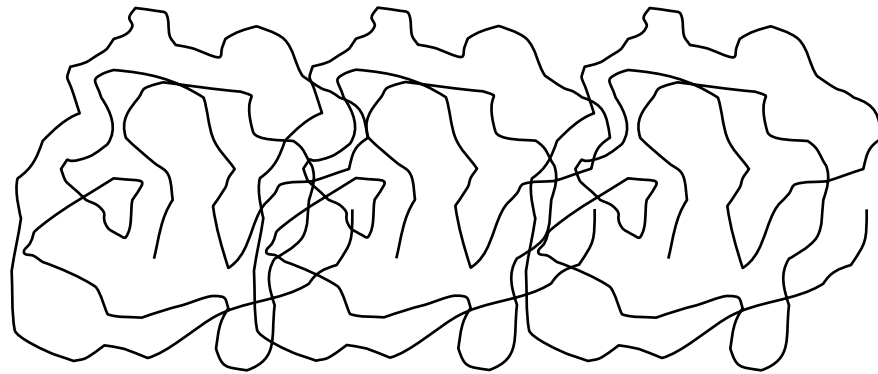


Сегментальная ПОДВИЖНОСТЬ

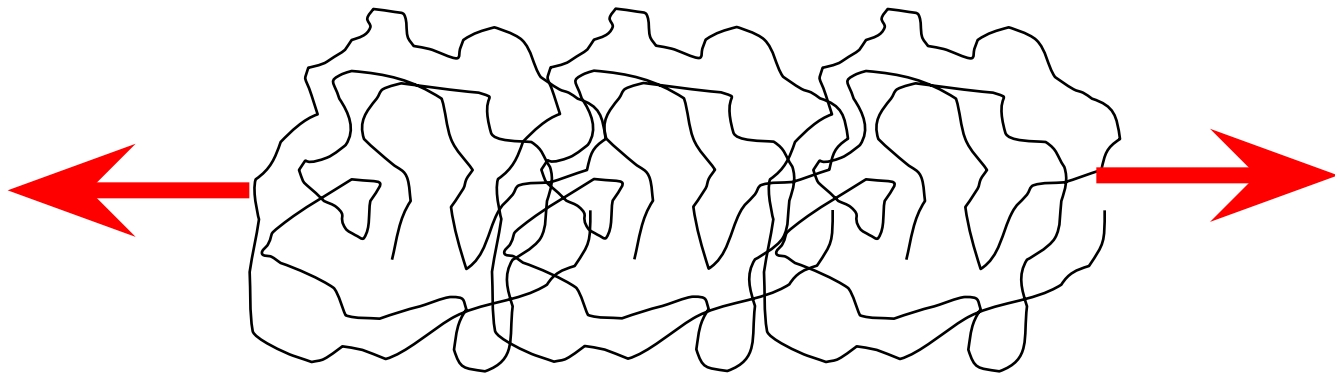


Сегмент Куна

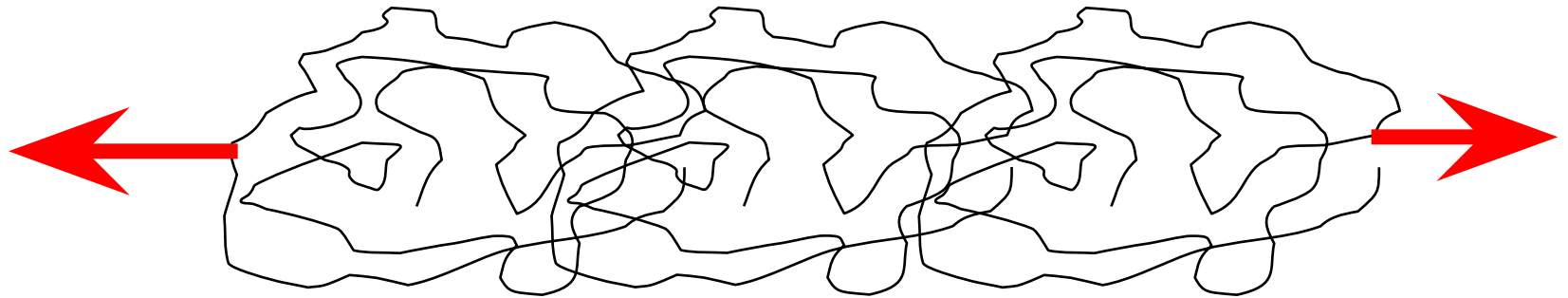
Высокоэластическое состояние



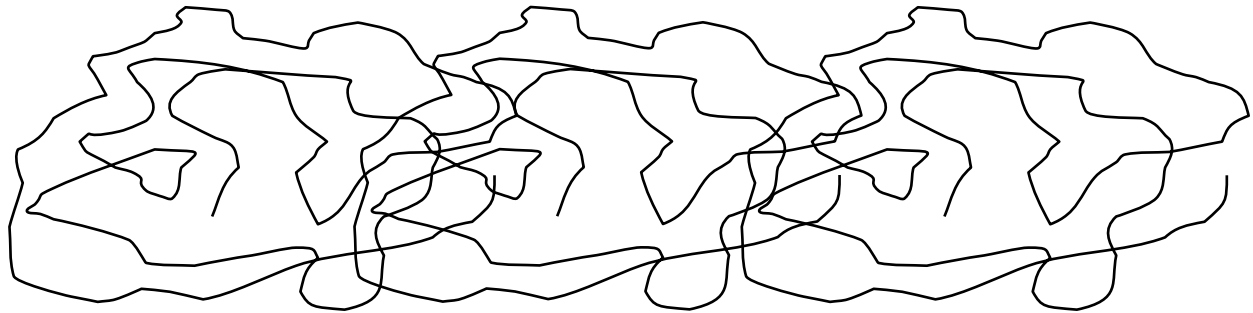
Высокоэластическое состояние



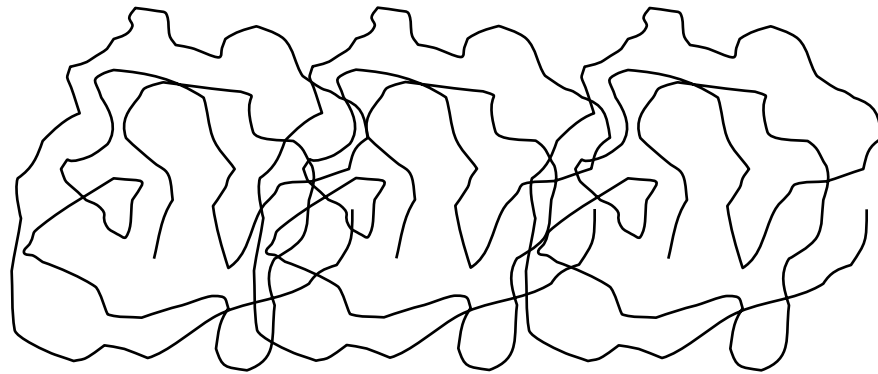
Высокоэластическое состояние



Высокоэластическое состояние



Высокоэластическое состояние



Термодинамика эластомеров

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T,V} = \left[\frac{\partial (U - TS)}{\partial L} \right]_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V}$$

The First Law of Thermodynamics states that the change in internal energy of a system, such as a polymeric network, is the sum of all the energy changes: heat added to the system TdS , work done to change the network volume $-pdV$ and work done upon network deformation fdL .

$$dU = TdS - pdV + fdL \quad (7.1)$$

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V} + T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,L} = f_E + f_S$$

$$f_E = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V}$$

Свободная энергия

$$F = U - TS$$

$$\begin{aligned} dF &= dU - d(TS) = dU - TdS - SdT \\ &= -SdT - pdV + fdL \end{aligned}$$

$$f_S = T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,L} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V}$$

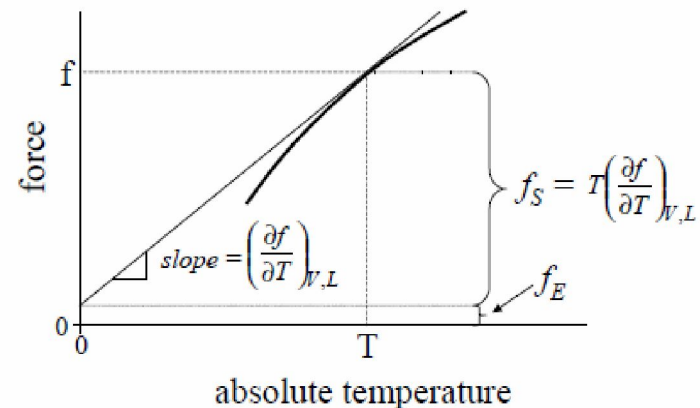
$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,L} = -S$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial L} = \frac{\partial^2 F}{\partial L \partial T}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,L} = -p$$

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,L}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T,V} = f$$



Рассмотрим, как будет изменяться это распределение, если будем разделять, удалять друг от друга концы цепей под действием силы:

$$S(r) = k \cdot \ln W(r) = \text{const} - 3kr^2/2Zl^2,$$

где S – энтропия цепи:

$U=0$ – энергия при деформации не изменяется.

Свободная энергия:

$$F = U - T\Delta S, \text{ т. к. } U=0, \text{ то}$$

$$F = -T\Delta S$$

$$F = \text{const} + 3kTr^2/2Zl^2$$

Сила – векторная величина, направленная в направлении действия.

$$\bar{f} = \partial F(r)/\partial r = \frac{3kT}{Zl^2} \cdot r,$$

где $\frac{3kT}{Zl^2}$ называется модулем цепи

F прямо пропорционально тепловой энергии (kT) и обратно пропорционально числу сегментов в цепи, и смещению концов цепи от положения равновесия.

Предельный случай

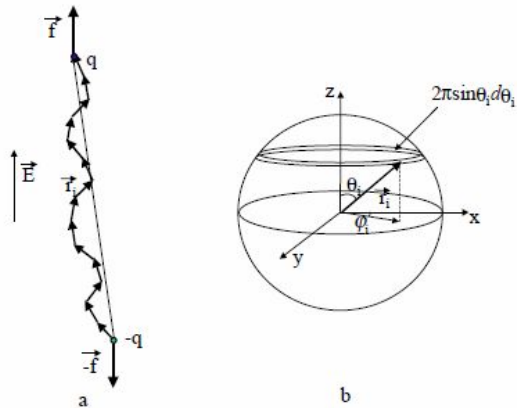


Figure 2.14: a) Freely jointed chain elongated by a pair of forces applied to its ends. b) Spherical coordinate system for orientation of a bond.

Different conformations in the freely jointed chain model correspond to different sets of orientations of bond vectors \$\vec{r}_i\$ in space (see Fig. 2.14a).

$$U = -q\vec{E} \cdot \vec{R} = -\vec{f} \cdot \vec{R} = -fR_z$$

$$Z = \sum_{\text{states}} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) = \sum_{\text{states}} \exp\left(\frac{fR_z}{kT}\right)$$

$$Z = \sum_{\text{states}} \exp\left(\frac{fR_z}{kT}\right) = \prod_{i=1}^N \int \exp\left(\frac{fR_z}{kT}\right) \sin\theta_i d\theta_i d\varphi_i$$

$$R_z = \sum_{i=1}^N b \cos\theta_i$$

Функция Ланжевена

$$\langle R \rangle = -\frac{\partial F}{\partial f} = bN \left[\coth\left(\frac{fb}{kT}\right) - \frac{1}{\frac{fb}{kT}} \right]$$

For small relative elongations (\$\langle R \rangle \ll R_{\max} = bN\$) the dependence is approximately linear

$$\mathcal{L}(\beta) \cong \frac{\beta}{3} \quad \text{for } \beta \ll 1 \quad (2.114)$$

and follows Hooke's Law derived above (Eq. 2.96) \$\langle R \rangle / bN = fb / (3kT)\$.

For an extensional force \$f \gg kT/b\$ the Langevin function has another simple limit.

$$\mathcal{L}(\beta) \cong 1 - \frac{1}{\beta} \quad \text{for } \beta \gg 1 \quad (2.115)$$

$$\frac{\langle R \rangle}{R_{\max}} \cong 1 - \frac{kT}{fb}$$

$$= \left[\int_0^\pi 2\pi \sin\theta_i \exp\left(\frac{fb}{kT} \cos\theta_i\right) d\theta_i \right]^N$$

$$= \left[\frac{2\pi}{\frac{fb}{kT}} \left[\exp\left(\frac{fb}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{fb}{kT}\right) \right] \right]^N$$

$$= \left[\frac{4\pi \sinh\left(\frac{fb}{kT}\right)}{\frac{fb}{kT}} \right]^N$$

$$F = -kT \ln Z = -kTN \left[\ln \left(4\pi \sinh\left(\frac{fb}{kT}\right) \right) - \ln \left(\frac{fb}{kT} \right) \right]$$

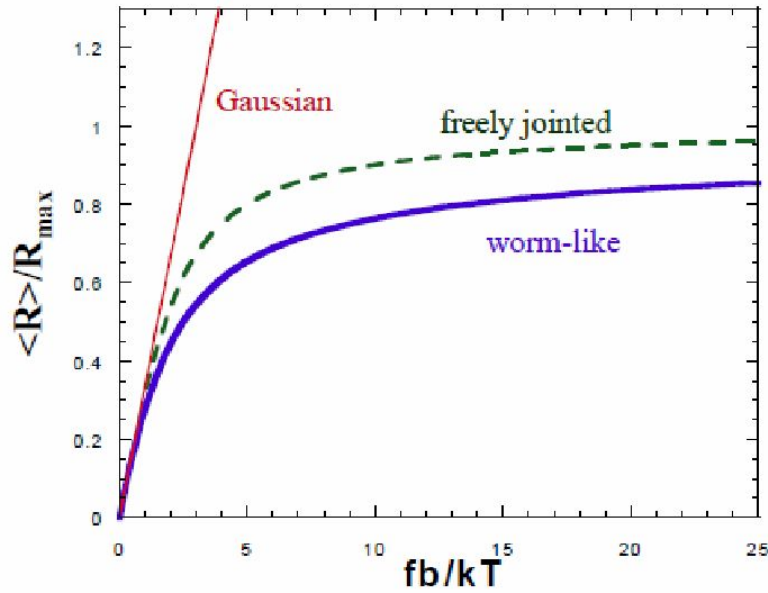


Figure 2.15: Average end-to-end distance as a function of stretching force for a Gaussian chain (Eq. 2.95 - thin line), a freely jointed chain (Langevin function Eq. 2.112 - dashed line), and a worm-like chain (Eq. 2.119 - thick line).

where $R_{\max} = Nb$. The extensional force of the equivalent freely-jointed chain diverges reciprocally proportional to $R_{\max} - \langle R \rangle$.

$$\frac{fb}{kT} \cong \frac{R_{\max}}{R_{\max} - \langle R \rangle} \quad \text{for } 1 - \frac{\langle R \rangle}{R_{\max}} \ll 1 \quad (2.116)$$

In the case of the worm-like chain model (Section 2.3.2) the extensional force diverges reciprocally proportional to the square of $R_{\max} - \langle R \rangle$.

$$\frac{fb}{kT} \cong \frac{1}{2} \left(\frac{R_{\max}}{R_{\max} - \langle R \rangle} \right)^2 \quad \text{for } 1 - \frac{\langle R \rangle}{R_{\max}} \ll 1 \quad (2.117)$$

At small relative extensions ($\langle R \rangle \ll R_{\max}$) worm-like chains behave as Hookean springs.

$$\frac{fb}{kT} \cong \frac{3 \langle R \rangle}{R_{\max}} \quad \text{for } \langle R \rangle \ll R_{\max} \quad (2.118)$$

There is no simple analytical solution for the worm-like chain model at all extensions, but there is an approximate expression valid both for small and for large relative extensions.

$$\frac{fb}{kT} \cong \frac{2 \langle R \rangle}{R_{\max}} + \frac{1}{2} \left(\frac{R_{\max}}{R_{\max} - \langle R \rangle} \right)^2 - \frac{1}{2} \quad (2.119)$$

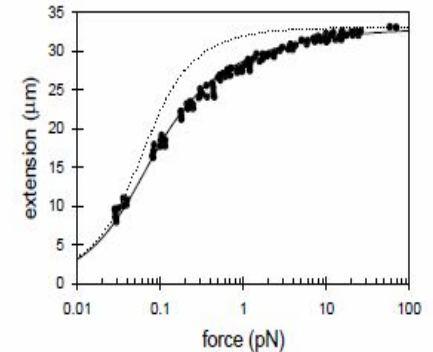


Figure 2.16: Comparison of experimental force for 97 kilobase λ -DNA dimers with the worm-like chain model (solid curve is Eq. 2.119 with $R_{\max} = 33 \mu\text{m}$ and $b = 100 \text{ nm}$). The dotted curve corresponds to non-Gaussian stretching of the freely jointed chain model (Eq. 2.112). Data from R. H. Austin, et al., *Phys. Today*, Feb. 1997, p. 32.

Аффинная деформация

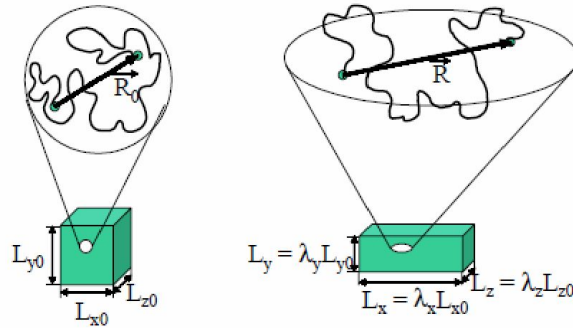


Figure 7.2: Affine deformation requires each network strand to adopt the relative deformation of the macroscopic network.

$$\langle R_{x0}^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (R_{x0})_i^2 = \frac{Nb^2}{3} = \langle R_{y0}^2 \rangle = \langle R_{z0}^2 \rangle$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{net} &= -\frac{3}{2}k \frac{(\lambda_x^2 - 1) \frac{n}{3} Nb^2 + (\lambda_y^2 - 1) \frac{n}{3} Nb^2 + (\lambda_z^2 - 1) \frac{n}{3} Nb^2}{Nb^2} \\ &= -\frac{nk}{\alpha} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \end{aligned}$$

$$R_x = \lambda_x R_{x0}, \quad R_y = \lambda_y R_{y0}, \quad \text{and} \quad R_z = \lambda_z R_{z0}.$$

$$\Delta F_{net} = -T \Delta S_{net} = \frac{nkT}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

$$S(N, \vec{R}) = -\frac{3}{2}k \frac{\vec{R}^2}{Nb^2} + S(N, 0) = -\frac{3}{2}k \frac{R_x^2 + R_y^2 + R_z^2}{Nb^2} + S(N, 0) \quad V = L_{x0}L_{y0}L_{z0} = L_xL_yL_z = \lambda_xL_{x0}\lambda_yL_{y0}\lambda_zL_{z0} = \lambda_x\lambda_y\lambda_zV$$

$$\begin{aligned} S(N, \vec{R}) - S(N, \vec{R}_0) &= -\frac{3}{2}k \frac{R_x^2 + R_y^2 + R_z^2}{Nb^2} + \frac{3}{2}k \frac{R_{x0}^2 + R_{y0}^2 + R_{z0}^2}{Nb^2} \quad (7.18) \\ &= -\frac{3}{2}k \frac{(\lambda_x^2 - 1) R_{x0}^2 + (\lambda_y^2 - 1) R_{y0}^2 + (\lambda_z^2 - 1) R_{z0}^2}{Nb^2} \end{aligned}$$

$$\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$$

$$\lambda_x = \lambda \quad \lambda_y = \lambda_z = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$$

$$\Delta S_{net} = -\frac{3}{2}k \frac{(\lambda_x^2 - 1) \sum_{i=1}^n (R_{x0})_i^2 + (\lambda_y^2 - 1) \sum_{i=1}^n (R_{y0})_i^2 + (\lambda_z^2 - 1) \sum_{i=1}^n (R_{z0})_i^2}{Nb^2}$$

Одноосная деформация

$$\Delta F_{net} = -T\Delta S_{net} = \frac{nkT}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

$$G = \frac{nkT}{V} = \nu kT = \frac{\rho \mathcal{R}T}{M_s}$$

$$\lambda_x = \lambda \quad \lambda_y = \lambda_z = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$$

$$\Delta F_{net} = \frac{nkT}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad \text{for uniaxial deformation}$$

$$\sigma_{true} = G \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)$$

$$\begin{aligned} f_x &= \frac{\partial \Delta F_{net}}{\partial L_x} = \frac{\partial \Delta F_{net}}{\partial (\lambda L_{x0})} = \frac{1}{L_{x0}} \frac{\partial \Delta F_{net}}{\partial \lambda} \\ &= \frac{nkT}{L_{x0}} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad \text{for uniaxial defc} \end{aligned}$$

$$\sigma_{eng} = G \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \frac{f_x}{L_y L_z} = \frac{nkT}{L_{x0} L_y L_z} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{nkT}{L_{x0} L_{y0} L_{z0}} \lambda \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (7.2) \\ &= \frac{nkT}{V} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \equiv \sigma_{true} \quad \text{for uniaxial deformation in } x \end{aligned}$$

$$\sigma_{eng} = \frac{f_x}{L_{y0} L_{z0}} = \frac{nkT}{L_{x0} L_{y0} L_{z0}} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{nkT}{V} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{\sigma_{true}}{\lambda} \quad ($$

Сетка зацеплений

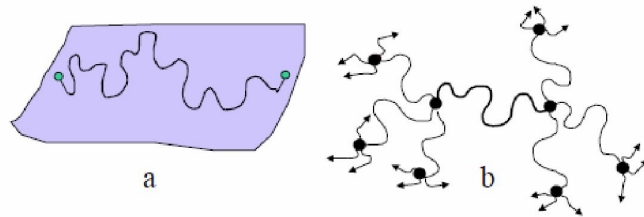
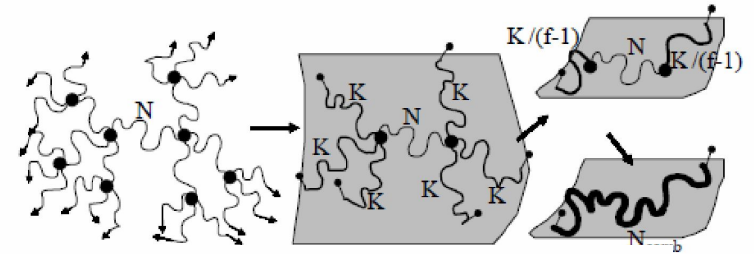


Figure 7.4: (a) In the affine network model, the ends of each network strand are pinned to an elastic background. (b) In the phantom network model, the ends of network strands are joined at crosslink junctions that can fluctuate.

of a single **effective chain** of K monomers. For the particular case of the center monomer of an ideal chain with $2N$ monomers, the effective chain has $K = N/2$ monomers. Hence the constraining effect of the two strands of N monomers is identical to the constraining effect of a single effective chain of $K = N/2$ monomers. More generally, if there are f chains of N monomers connected to a given monomer (such as in the case of the branch point of an f -arm star polymer) the fluctuations of this branch point are the same as the fluctuations of an effective chain of $K = N/f$ monomers.

$$N_1 = \frac{N}{f-1}$$

$$K_1 = N + N_1 = N + \frac{N}{f-1} = N \left(1 + \frac{1}{f-1} \right)$$



$$N_2 = \frac{K_1}{f-1} = \frac{N}{f-1} \left(1 + \frac{1}{f-1} \right)$$

$$K_2 = N + N_2 = N \left(1 + \frac{1}{f-1} + \frac{1}{(f-1)^2} \right)$$

$$K = N \left(1 + \frac{1}{f-1} + \frac{1}{(f-1)^2} + \frac{1}{(f-1)^3} + \dots \right)$$

$$= \frac{N}{1 - \frac{1}{f-1}} = \frac{f-1}{f-2} N$$

Figure 7.5: Recurrence relation diagrams for the effective chains of phantom

$$N_{comb} = N + 2 \frac{N}{f-2} = \frac{f}{f-2} N$$

$$G = \nu kT \frac{f-2}{f} = \frac{\rho \mathcal{R} T}{M_s} \left(1 - \frac{2}{f} \right)$$

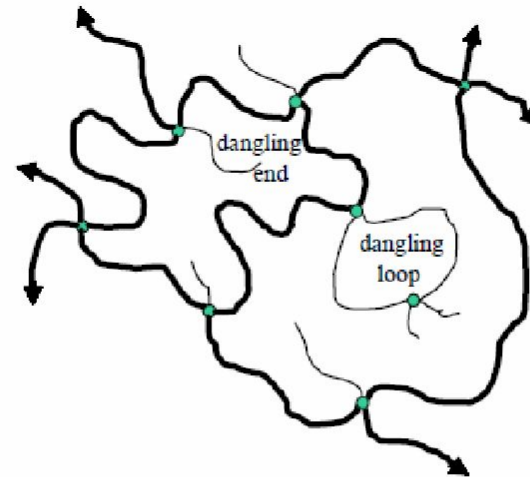


Figure 7.7: Defects in a randomly crosslinked network are dangling ends and loops, denoted by thin lines. Circles are crosslink junctions and arrows denote attachments to the macroscopic network.

work prediction can be recast in terms of the number density of elastically effective strands ν and the number density of elastically effective crosslinks μ . For a perfect network without defects, the phantom network modulus is proportional to the difference of the number densities of network strands ν and crosslinks $\mu = 2\nu/f$, since there are $f/2$ network strands per crosslink.

$$G = kT(\nu - \mu) \quad (7.42)$$

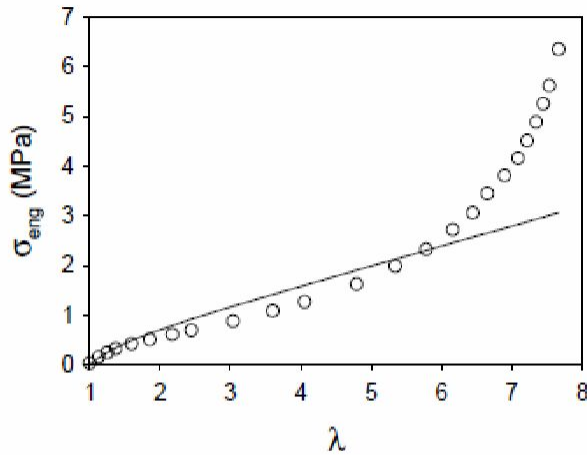


Figure 7.8: Engineering stress in tension for a crosslinked rubber L. R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, Third Edition, Press, 1975). The solid curve is the classical form (Eq. 7.33) fit to deformation data.

Gaussian statistics of strongly deformed chains. Recall that the Gaussian approximation for a freely jointed chain model is valid for end-to-end distances much shorter than that for a fully stretched state $R \ll R_{\max} = bN$. In Section 2.6.2 the Langevin functional dependence of normalized end-to-end distance R/Nb on the normalized force $fb/(kT)$ for a freely jointed chain (Eq. 2.112) was derived.

$$\frac{R}{Nb} = \mathcal{L}\left(\frac{fb}{kT}\right) = \coth\left(\frac{fb}{kT}\right) - \frac{kT}{fb} \quad (7.44)$$

$$f = \frac{kT}{b} \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{R}{Nb}\right)$$

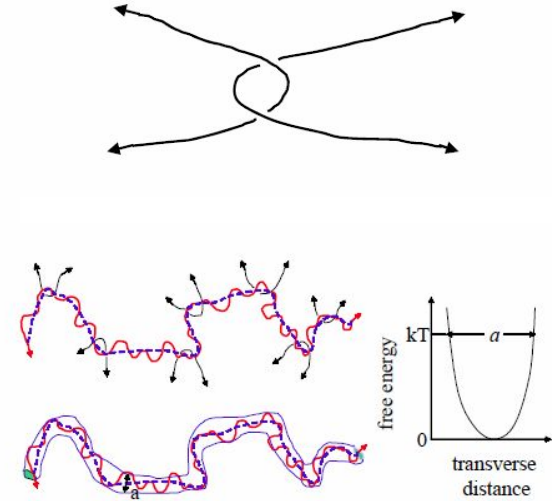
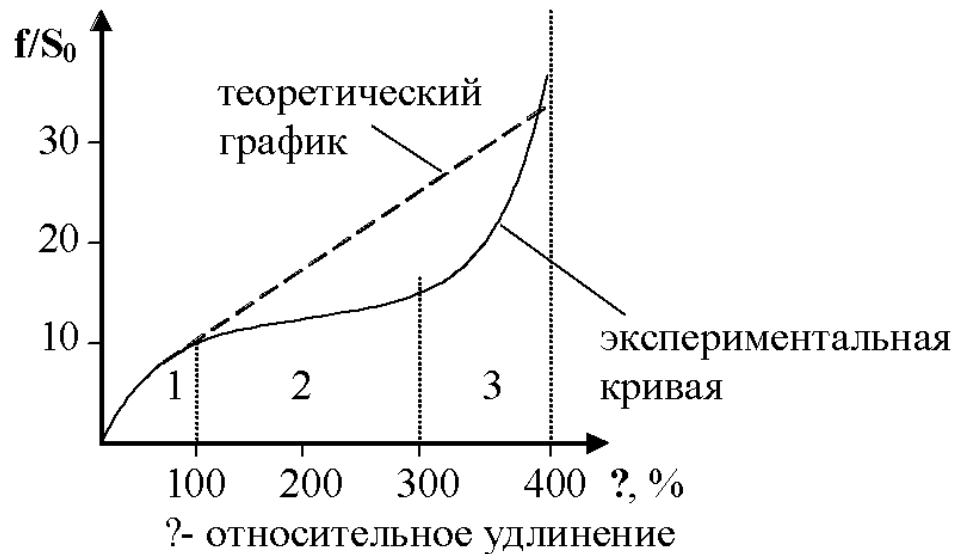


Figure 7.10: A chain or network strand (thick curve) is topologically constrained to a tube-like region by surrounding chains. The primitive path is shown as the dashed curve. The roughly quadratic potential defining the tube is also sketched.

$$G \cong G_x + G_e \approx \rho RT \left(\frac{1}{M_x} + \frac{1}{M_e} \right)$$

crosslinks ($G \cong G_x$ for $M_x < M_e$) and by entanglements for high molar mass strands between crosslinks ($G \cong G_e$ for $M_x > M_e$). The modulus becomes nearly independent of the molar mass of the network strands between



На кривых имеются три ярко выраженных участка. На начальном участке теория и эксперимент совпадают. Расхождение наступает только при больших напряжениях (после растяжения до 1/3).

Причины появления 3 участка могут быть разными. Так НК - аморфное вещество, при больших удлинениях НК начинает кристаллизоваться, что приводит к увеличению растяжения. В диен-стирольных каучуках – это может быть причиной образования стеклообразных

Муни-Ривлин

Три инварианта

$$I_1 = \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2$$

$$I_2 = \lambda_x^2 \lambda_y^2 + \lambda_y^2 \lambda_z^2 + \lambda_z^2 \lambda_x^2$$

$$I_3 = \lambda_x^2 \lambda_y^2 \lambda_z^2$$

$$\frac{F}{V} = C_0 + C_1 (I_1 - 3) + C_2 (I_2 - 3) + C_3 (I_3 - 1) + \dots$$

$$C_1 (I_1 - 3) = C_1 (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

$$I_3 = \lambda_x^2 \lambda_y^2 \lambda_z^2 = \left(\frac{V}{V_0}\right)^2 = 1$$

$$\frac{F}{V} = C_0 + C_1 \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right) + C_2 \left(2\lambda + \frac{1}{\lambda^2} - 3\right) + \dots$$

$$\begin{aligned} \sigma_{true} &= \frac{1}{L_y L_z} \frac{\partial F}{\partial L_x} = \lambda \frac{\partial (F/V)}{\partial \lambda} = 2C_1 \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) + 2C_2 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) + \dots \\ &= \left(2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda}\right) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) + \dots \end{aligned} \quad (7.5)$$

$$\sigma_{eng} = \frac{\sigma_{true}}{\lambda} = \left(2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda}\right) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$$

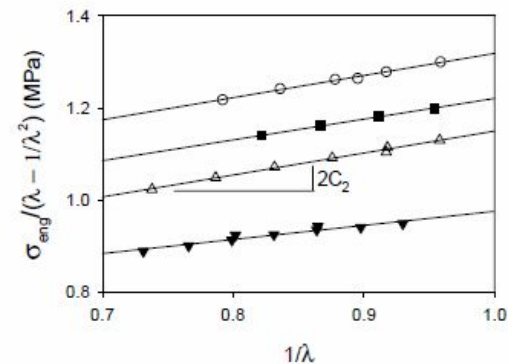


Figure 7.13: Mooney-Rivlin plots for uniaxial tension data on three networks prepared from radiation-crosslinking a linear polybutadiene melt with $M_w = 344,000$ g/mole, with four different doses, making four different crosslink densities. The lines are fits of Eq. 7.58 to each data set. Data of L. M. Dossin and W. W. Graessley, *Macromolecules* **12**, 123 (1979).

For classical models, the Mooney-Rivlin coefficients are $2C_1 = G$ and $C_2 = 0$.

Упругость эластомера является энтропийной.

Следует учесть вклад внутренней энергии при деформации.

Примем следующие положения:

1- Растяжение клубка может идти так, что все гош-конформации переходят в транс-конформации, а это значит, что изменяется конформационная энергия, помимо энтропийной (школа Волькенштейна в Ленинграде).

2- Однако практика показывает, что при деформации все-таки происходит небольшое изменение коэффициента Пуассона, оно равно в каучуках не 0,5, а 0,4998.

3- Распределение между концами цепей - гауссово.

В этом случае получаем выражение для упругой силы вида:

$$f = \frac{\gamma kT}{l_0} \cdot \left(\frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} \right) \left(\lambda - \frac{V}{V_0} \lambda^2 \right) = C_1 \cdot \left(\lambda - \frac{V}{V_0} \frac{1}{\lambda^2} \right),$$

где отношение $\langle r^2 \rangle / \langle r_0^2 \rangle$ называется фронт фактором (фронт-фактор служит для оценки способности молекулярного клубка накапливать внутреннюю энергию при деформации);

$\langle r^2 \rangle$ - среднее квадратичное расстояние между концами цепи в сетке (конденсированное состояние);

$\langle r_0^2 \rangle$ - среднее квадратичное расстояние между концами цепи изолированной молекулы в несшитом полимере.

Выделим вклад конформационной энергии и конформационной энтропии:

$W_{V,T} = 0.5C_1(\lambda^2 + 2\lambda - 3)$ – механическая работа при растяжении при $V = \text{const}$

$$Q_{T,V} = T(\Delta S)_{V,T} = \frac{-C_1}{2} \left(1 - T \frac{d \ln \langle r_0^2 \rangle}{dt} \right) (\lambda^2 + 2\lambda - 3)$$

Изменения внутренней энергии:

$$(\Delta U)_{T,V} = \frac{C_1}{T} \left(T \frac{d \ln \langle r_0^2 \rangle}{dt} \right) (\lambda^2 + 2\lambda - 3)$$

Конформационная энергия (только изменение энергии при переходе из гош- в транс-конформацию):

$$\left(\frac{Q}{W} \right)_{V,T} = -1 + T \frac{d \ln \langle r_0^2 \rangle}{dT}$$

Энтропийная составляющая работы – доля работы, которая тратится на изменение конформационной энтропии:

$$\left(\frac{dU}{W} \right)_{V,T} = T \frac{d \ln \langle r_0^2 \rangle}{dT}$$

Энергетическая составляющая работы – доля работы, которая тратится на изменение конформационной энергии.

Можно определить величину $\frac{d \ln \langle r_0^2 \rangle}{dT}$ (изменение размеров клубка при изменении температуры), характеризующую реальное полимерное тело, в отличие от единичной макромолекулы (более подробно это описано в книге Ю.К. Годовского “Теплофизика полимеров”).

