

## MOLEKULARNE MODELE SKONDENSOWANYCH UKŁADÓW POLIMEROWYCH. KRYTYKA RO ZSZERZANIA TEORII ROZCIEŃCZONYCH ROZTWORÓW NA UKŁADY SIECIOWE

ANDRZEJ ZIABICKI (WARSZAWA)

### 1. Wstęp

Celem rozważań molekularnych jest *wyjaśnienie* źródeł, natury i mechanizmów stojących u podstaw zjawisk fizycznych, a nie *odtwarzanie* stwierdzonych eksperymentalnie faktów i zależności. Dlatego też każda racjonalna teoria molekularna powinna być wyprowadzona z możliwie podstawowych praw fizyki lub oparta na niezależnie wyprowadzonych i wiarogodnych informacjach fizycznych. Teoria oparta na nieprawidłowych przesłankach lub zawierająca dowolne, nie uzasadnione założenia nie wyjaśnia niczego i jako taka jest bezwartościowa, nawet gdy zgadza się z jakimiś danymi eksperymentalnymi.

Istnieją obecnie molekularne teorie roztworów polimerów, które, choć oparte na prostym modelu molekularnym, tłumaczą naturę lepkosprężystości takich układów [1, 2]. Podobne teorie istnieją również dla permanentnych, idealnych sieci, które opisują równowagową sprężystość kauczuków [3–5]. Dla układów pośrednich — stężonych roztworów polimerów, stopów i nieusieciowanych polimerów stałych — brak dotychczas odpowiedniej teorii. Nieliczne konsekwentne rozwiązania teoretyczne [6–8] dotyczą modelu (sieć z rozpadającymi się w czasie i odtwarzającymi węzłami), który nie może opisać wielu podstawowych własności nieusieciowanych polimerów. Wiele innych prób stworzenia molekularnej teorii stężonych roztworów i stopów oparto na niejasnych i nieprawidłowych przesłankach lub dowolnych założeniach.

We wczesnych latach pięćdziesiątych wielu autorów wyrażało opinię, że teorie rozcieńczonych roztworów można, po pewnych modyfikacjach, zastosować do skondensowanych układów polimerowych [9–11]. Wczesne koncepcje modelowe jednak (np. «efektywny współczynnik tarcia» makrocząsteczki polimeru w stopie [10], dowolnie przyjęte założenia o kinematyce lub dynamice deformacji makrocząsteczek [12, 13]) były źle określone, niesprawdzalne i jako takie nie mogły służyć do poważnej analizy teoretycznej. Z drugiej strony, w czasie ostatnich dziesięciu lat ukazał się szereg artykułów, które miały wyjaśnić lepkosprężystość układów sieciowych (uważanych za najbardziej właściwy model stężonych roztworów i polimerów w stanie nierozcieńczonym) w oparciu o dobrze zdefiniowane pojęcia teorii rozcieńczonych roztworów [11, 14–17]. Większość tych teorii opierała się na rozważaniu kinematyki izolowanego łańcucha polimeru, wchodzącego w skład układu sieciowego. Takie ujęcie jest dopuszczalne dla rozcieńczonych roztworów składających się z praktycznie izolowanych łańcuchów, gdzie warunki brzegowe przenoszone są do poszczególnych łańcuchów przez lepkie continuum (rozpuszczalnik). W układach sieciowych

natomiast siły przyłożone do powierzchni układu przenoszone są przez poszczególne łańcuchy sieci i układ należy traktować jako całość, chyba że udowodni się dopuszczalność innego uproszczonego podejścia.

Kinematyka i dynamika łańcuchowych makrocząsteczek w układach sieciowych różni się zasadniczo od podobnego zachowania się w roztworach rozcieńczonych. W konsekwencji tego rozszerzanie teorii rozcieńczonych roztworów na sieci jest niewłaściwe i nieuzasadnione. Teoria sieci powinna być oparta na rozważaniach wyraźnie uwzględniających oddziaływania łańcuch-łańcuch w węzłach sieci i rzeczywiste warunki brzegowe, a nie tylko zmiany ruchliwości izolowanych makrocząsteczek.

W wielu próbach skonstruowania molekularnych teorii stężonych roztworów polimerów pewne pojęcia pochodzące z teorii rozcieńczonych roztworów są jakby «absolutyzowane» i traktowane jako ogólnie obowiązujące dla dowolnych układów molekularnych. W artykule przedyskutujemy podstawowe różnice w kinematyce i dynamice makrocząsteczek w rozcieńczonych roztworach z jednej strony i w układach sieciowych z drugiej. Pokażemy, że «macierze ruchliwości», występujące w teorii ROUSE'A [1] i ZIMMA [2], stosowane po pewnej modyfikacji jako źródło informacji o widmach relaksacji skondensowanych układów polimerowych nie mają sensu dla makrocząsteczek wchodzących w skład układów sieciowych. Pokażemy również, że język teoretyczny, obejmujący tylko położenia i prędkości centrów tarcia (lub węzłów sieci), jest niewystarczający do opisanie układów splecionych łańcuchów, jakie występują z reguły w stężonych roztworach i stopach.

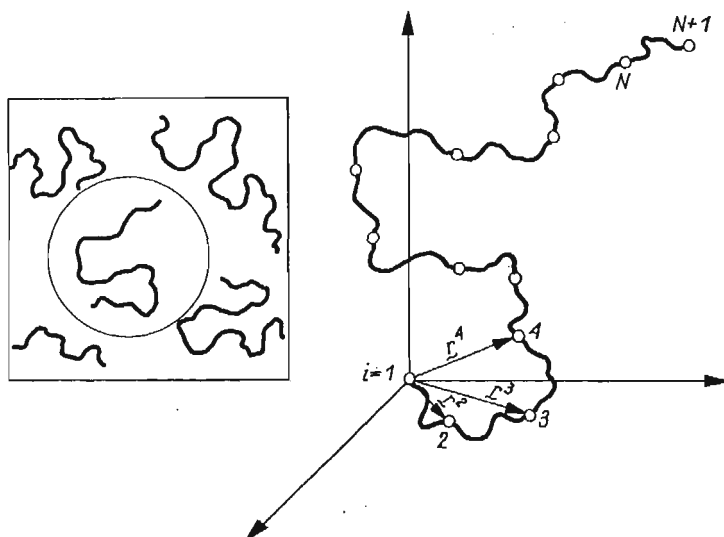
Wykażemy również, że metody «normalnych współrzędnych», tak przydatnej w teorii rozcieńczonych roztworów, nie można, ogólnie rzecz biorąc, stosować do układów sieciowych. Co więcej, można wykazać, że lepkosprężyste zachowanie się skondensowanych układów polimerowych nie zawsze jest liniowe i nie zawsze można je opisać w kategoriach widm relaksacji. Ponieważ konsekwentne ujęcie teoretyczne roztworów sieciowych z lokalizowanymi (trwałymi lub rozpadającymi się w czasie) węzłami w pierwszym przybliżeniu nie dopuszcza tarcia w kontaktach polimer-polimer lub polimer-rozpuszczalnik, to znaczy wyklucza mechanizm rozpraszania energii, decydujący o zachowaniu się roztworów rozcieńczonych, przeto aby wyjaśnić lepkosprężystość układów sieciowych należy rozważać inne mechanizmy molekularne. Krótki przegląd takich mechanizmów i odpowiednich modeli molekularnych podamy na końcu artykułu.

## 2. Kinematyka i dynamika makrocząsteczek w rozcieńczonych roztworach

Powtórzmy krótko podstawowe założenia i wyniki teorii rozcieńczonych roztworów giętkich makrocząsteczek. Teorie ROUSE'A [1] i ZIMMA [2] posługują się różnymi językami, lecz można wykazać, że są one całkowicie równoważne. Będziemy tu posługiwać się językiem hydrodynamicznym ZIMMA, pokażemy jednak jego odniesienie do termodynamicznego ujęcia ROUSE'A [1]. Dla prostoty pominiemy oddziaływania hydrodynamiczne pomiędzy poszczególnymi częściami makrocząsteczki, jak również efekty lepkości wewnętrznej łańcucha, wprowadzone do teorii przez innych autorów.

Makrocząsteczkę reprezentuje w tej teorii układ  $N$  gaussowskich podłańcuchów lub układ  $(N+1)$  punktów tarcia połączonych hookowskimi sprężynami (rys. 1). Makro-

cząsteczka jako całość unoszona jest przez otaczający ją ośrodek (rozpuszczalnik) i o jej zachowaniu się decyduje wyłącznie deformacja i rotacja pola prędkości. Do opisanego zachowania się wygodnie jest wybrać układ współrzędnych, zamocowany na końcu makrocząsteczki i poruszający się wraz z końcowym punktem makrocząsteczki (punkt  $i = 1$  na rys. 1) z prędkością równą prędkości rozpuszczalnika. W układzie współrzędnych, zwią-



Rys. 1. Model pojedynczej makrocząsteczki w rozcieńczonym roztworze  
Kółka oznaczają punkty tarcia

zanym z pierwszym punktem tarcia położenie dowolnego  $i$ -tego punktu opisane jest wektorem  $\mathbf{r}^i$ . Siły zewnętrzne, przyłożone do układu, przenoszone są do każdej makrocząsteczki w postaci siły tarcia przez lepkie continuum (rozpuszczalnik), w którym zanurzone są wszystkie elementy układu. Zakłada się również, że gradient prędkości w rozpuszczalniku opisany jest stałym tensorem  $\mathbf{a}$  i w nieobecności oddziaływań hydrodynamicznych pole prędkości w rozpuszczalniku jest identyczne w otoczeniu każdego centrum tarcia.

Decydującym krokiem w tej teorii jest sformułowanie równania ruchu. Rozważmy siły działające na dowolny  $i$ -ty punkt tarcia. Podstawowe koncepcje modelowe, prowadzące do pojawienia się niżej rozpatrywanych sił, omówiono we wcześniejszym artykule [23].

Sprężyste zachowanie się łańcuchowych makrocząsteczek warunkują dwa rodzaje sił:

1. Siły sprężyste  $\mathbf{f}_{ei}^{i+1,i}$  oraz  $\mathbf{f}_{ei}^{i,i-1}$  pochodzące z wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań w łańcuchu i określone przez entropie konformacji pojedynczego łańcucha  $S_k$

$$\mathbf{f}_{ei} = -T\nabla S_k = -kT\nabla \ln \Psi_0,$$

gdzie  $\Psi_0$  oznacza funkcję rozkładu konformacji łańcucha. Przy założeniu niezbyt dużych deformacji łańcucha rozkład  $\Psi_0$  jest gaussowski i napięcie pomiędzy punktami  $i+1$  oraz  $i$  wynosi

$$(1) \quad \mathbf{f}_{ei}^{i+1,i} = (3kT/\langle h_0^2 \rangle)(\mathbf{r}^{i+1} - \mathbf{r}^i);$$

$\langle h_0^2 \rangle$  oznacza średnią kwadratową odległość końców pojedynczego pod-łańcucha w spoczynku.

2. *Siła statystyczna* (dyfuzyjna)  $\mathbf{f}_{\text{dit}}^i$  związana z fluktuacjami termicznymi odległości końców podłańcucha i istnieniem określonego rozkładu  $\Psi$  w całym układzie podłańcuchów

$$(2) \quad \mathbf{f}_{\text{dit}}^i = -kT\nabla_i \ln \Psi = -kT(\partial \ln \Psi / \partial \mathbf{r}^i).$$

W układzie działa ponadto siła zewnętrzna przeniesiona od powierzchni układu do  $i$ -tego punktu makrocząsteczki przez rozpuszczalnik  $\mathbf{f}_f^i$ . Siłę oddziaływania makrocząsteczki z rozpuszczalnikiem opisuje się jako «siłę tarcia» i w pierwszym przybliżeniu (prawo Stokesa) traktuje jako proporcjonalną do różnicy prędkości punktu tarcia,  $\dot{\mathbf{r}}^i$  i ośrodka otaczającego ten punkt,  $\mathbf{v}(\mathbf{r}^i)$ :

$$(3) \quad \mathbf{f}_f^i = -\zeta[\dot{\mathbf{r}}^i - \mathbf{v}(\mathbf{r}^i)],$$

gdzie  $\zeta$  oznacza molekularny współczynnik tarcia.

Przyjmując, że gradient prędkości  $\mathbf{a}$  jest stały,

$$(4) \quad \mathbf{v}(\mathbf{r}^i) = \mathbf{a}\mathbf{r}^i,$$

otrzymujemy

$$(5) \quad \mathbf{f}_f^i = -\zeta(\dot{\mathbf{r}}^i - \mathbf{a}\mathbf{r}^i).$$

Równanie ruchu w punkcie  $\mathbf{r}^i$  (tzn. dla  $i$ -tego punktu tarcia)

$$(6) \quad m\ddot{\mathbf{r}}^i = \sum \mathbf{f},$$

gdzie  $m$  oznacza masę, a  $\ddot{\mathbf{r}}^i$  przyspieszenie  $i$ -tego punktu, można przedstawić w postaci

$$(6') \quad m\ddot{\mathbf{r}}^i = \mathbf{f}_{e1}^{i+1,i} - \mathbf{f}_{e1}^{i,i-1} + \mathbf{f}_{\text{dit}}^i + \mathbf{f}_f^i.$$

Gdy przyspieszenie  $\ddot{\mathbf{r}}^i$  jest wystarczająco małe, a wszystkie składniki siły wyrażone przez położenia i prędkości [równania (1), (2), (5)] to równanie (6) redukuje się do

$$(7) \quad (3kT/\langle h_0^2 \rangle)(\mathbf{r}^{i+1} - 2\mathbf{r}^i + \mathbf{r}^{i-1}) - kT(\partial \ln \Psi / \partial \mathbf{r}^i) - \zeta(\dot{\mathbf{r}}^i - \mathbf{a}\mathbf{r}^i) = 0.$$

Jeżeli współczynnik tarcia lub różnica prędkości jest równa zero, [ $\zeta = 0$  lub  $(\dot{\mathbf{r}}^i - \mathbf{a}\mathbf{r}^i) = 0$ ], jak to ma miejsce, gdy układ znajduje się w spoczynku, dwa pierwsze wyrazy w równaniu (7) wyznaczają gaussowski rozkład makrocząsteczki:

$$(8) \quad \Psi_0 = \text{const} \exp \left[ -(3/2\langle h_0^2 \rangle) \sum_i (\mathbf{r}^i - \mathbf{r}^{i+1})^2 \right] = \text{const} \exp \left[ -(3/2\langle h_0^2 \rangle) \sum_i (\mathbf{h}^i)^2 \right].$$

Jeżeli współczynnik tarcia  $\zeta$  jest różny od zera, to równanie (7) można rozwiązać uzyskując różnicę prędkości  $(\dot{\mathbf{r}}^i - \mathbf{a}\mathbf{r}^i)$ :

$$(9) \quad \dot{\mathbf{r}}^i - \mathbf{a}\mathbf{r}^i = -\frac{3kT}{\zeta\langle h_0^2 \rangle} (-\mathbf{r}^{i+1} + 2\mathbf{r}^i - \mathbf{r}^{i-1}) - (kT/\zeta)\partial \ln \Psi / \partial \mathbf{r}^i.$$

ROUSE [1], stosując lokalne współrzędne związane z poszczególnymi podłańcuchami (wektory  $\mathbf{h}^i$  zamiast  $\mathbf{r}^i$ ) i gradienty potencjału chemicznego  $\mu$  zamiast sił sprężystych i dyfuzyjnych, otrzymał następujący wynik:

$$(9') \quad \dot{\mathbf{h}}^i - \mathbf{a}\mathbf{h}^i = -B[-\partial\mu/\partial\mathbf{h}^{i+1} + 2\partial\mu/\partial\mathbf{h}^i - \partial\mu/\partial\mathbf{h}^{i-1}],$$

gdzie  $B$  oznacza «współczynnik ruchliwości». Łatwo wykazać, że przekształcenie współrzędnych

$$\mathbf{h}^i = \mathbf{r}^{i+1} - \mathbf{r}^i$$

i podstawienie

$$(10) \quad B = 1/\zeta, \\ \mu = kT \ln(\Psi/\Psi_0) = kT \left[ \ln \Psi + 3 \sum_i (\mathbf{h}^i)^2 / 2 \langle h_0^2 \rangle \right] + \text{const},$$

sprowadza wynik Rouse'a [równanie (9')] dokładnie do równania (9) wyprowadzonego przez Zimma. Mnożąc równanie (9') przez  $\zeta$  i wyrażając je w  $(N+1)$ -wymiarowej przestrzeni konfiguracyjnej, można napisać po prostu

$$(11) \quad \zeta(\dot{\mathbf{h}} - \mathbf{a}\mathbf{h}) = -\mathbf{A} \text{grad} \mu,$$

gdzie

$$\mathbf{h} = (\mathbf{h}^1, \mathbf{h}^2, \dots, \mathbf{h}^{N+1}), \quad \text{grad} = (\partial/\partial \mathbf{h}^1, \partial/\partial \mathbf{h}^2, \dots, \partial/\partial \mathbf{h}^{N+1})$$

są wektorami w przestrzeni  $(N+1)$ -wymiarowej, a  $\mathbf{A}$  oznacza macierz:

$$(12) \quad \mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 2 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & -1 & 2 & -1 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix}.$$

Równanie (12) przedstawia macierz  $\mathbf{A}$  wyprowadzoną przez ZIMMA dla łańcucha ze swobodnymi końcami; macierz założona przez ROUSE'A różniła się od wzoru (12) tym, że  $A_{11} = A_{N+1, N+1} = 2$  zamiast  $A_{11} = A_{N+1, N+1} = 1$  w równaniu Zimma (równanie 12).

Z powyższych rozważań wynikają dwa ważne wnioski dotyczące zachowania się rozcieńczonych roztworów polimerów:

$$(13) \quad \zeta = 0 \Rightarrow \text{grad} \mu = 0 \Leftrightarrow \Psi = \Psi_0, \\ \dot{\mathbf{h}} = \mathbf{a}\mathbf{h} \Rightarrow \text{grad} \mu = 0 \Leftrightarrow \Psi = \Psi_0.$$

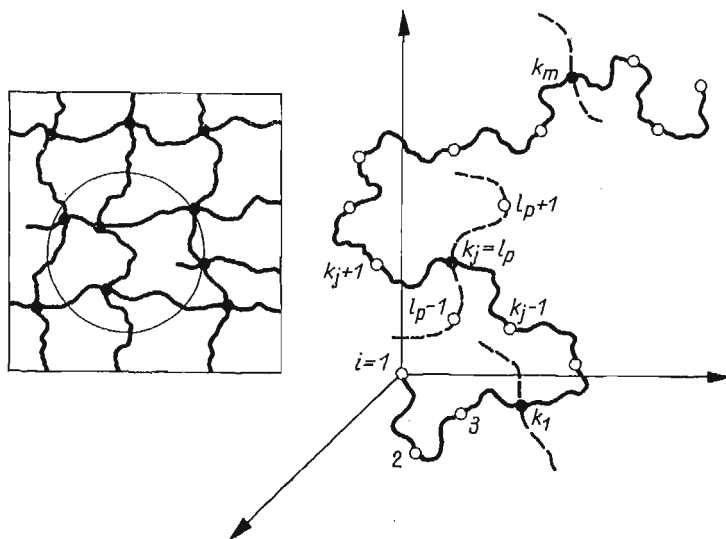
Jeżeli współczynnik tarcia  $\zeta$  jest równy zeru lub łańcuch deformuje się afinicznie (tak jak rozpuszczalnik), to rozkład konformacji  $\Psi$  osiąga podstawową formę  $\Psi_0$  (równanie 8) a naprężenia w poszczególnych pod-łańcuchach znikają. Ten wniosek odpowiada dobrze znanemu faktowi doświadczalnemu, że rozcieńczone roztwory nie mogą podtrzymywać naprężeń w stanie równowagi.

Modyfikacje teorii Rouse'a-Zimma w zastosowaniu do układów sieciowych dotyczyły przede wszystkim kształtu macierzy  $\mathbf{A}$  i/lub współczynnika ruchliwości  $B$  bez zmiany podstawowych równań (9)–(11). Postulowano, że dzięki obecności węzłów trwałych, czasowych lub splątań łańcuchów, współczynnik ruchliwości  $B$  i macierz  $\mathbf{A}$  dla każdej pojedynczej makrocząsteczki powinny być zmienione, a następnie rozwiązywano te zmodyfikowane macierze, aby uzyskać wartości własne określające jakoby widma czasów relaksacji [14, 15].

Wykażemy, że rzeczywiste macierze ruchliwości dla układów sieciowych są niewyznaczalne i nie mogą służyć jako źródło informacji o własnościach lepkosprężystych. Pokażemy też, że model materiałów kauczukowatych wprowadzony przez MOONEYA [11], stosowany również przez ILAVSKY'EGO i współpracowników [17], a oparty na równaniach (9)–(11) nie może być zrealizowany w układach sieciowych.

### 3. Kinematyka i dynamika liniowych makrocząsteczek wchodzących w skład sieci ze zlokalizowanymi węzłami

Rozpatrzmy model pokazany na rys. 2. Makrocząsteczka składająca się z  $(N+1)$  identycznych pod-łańcuchów (jak na rys. 1) połączona jest w  $m$  punktach (węzłach)  $i = k_1, k_2, \dots, k_m$ , z innymi makrocząsteczkami, tworząc ciągłą sieć. Położenia punktów wyznaczających węzły zaznaczono na rys. 2 czarnymi kółkami. Jasne kółka wyznaczają, podobnie jak na rys. 1, centra tarcia wynikające z kontaktów polimer-rozpuszczalnik



Rys. 2. Model makrocząsteczki w układzie sieciowym ze zlokalizowanymi węzłami  
Jasne kółka oznaczają punkty tarcia pomiędzy węzłami sieci, ciemne kółka — węzły

i polimer-polimer. Odległość węzłów mierzona wzdłuż łańcucha (tzn. różnica  $k_j - k_{j-1}$ ) nie musi być jednakowa dla wszystkich  $j$ . Należy podkreślić, że podczas gdy równanie (6) jest zupełnie ogólne (równanie zachowania pędu lub równanie bilansu sił), to równania (6')–(11) stanowią *szczególną postać* równania (6) słuszną jedynie dla rozcieńczonych rozтворów. Dlatego też teoria sieci nie powinna opierać się na równaniach (6')–(11), lecz należy sformułować równanie bilansu sił we wszystkich punktach łańcucha ( $i = 1, 2, \dots, N+1$ ) uwzględniając wszystkie składniki sił właściwe dla danego układu molekularnego.

Rozpatrzmy najpierw sytuację w punktach tarcia, które nie stanowią węzłów sieci, tzn. dla  $i \neq k_j$ . Siły występujące w takich punktach są identyczne jak siły dyskutowane w po-

przednim rozdziale w teorii rozcieńczonych roztworów. Pomijając wyraz inercyjny otrzymujemy:

$$(14) \quad \sum \mathbf{f} = \mathbf{f}_{el}^{i+1,i} - \mathbf{f}_{el}^{i,i-1} + \mathbf{f}_{dif}^i + \mathbf{f}_f^i = 0.$$

W pracy dotyczącej dynamiki deformacji sieci [18] pokazaliśmy, że siła tarcia  $\mathbf{f}_f$ , występująca w skondensowanym układzie w wyniku kontaktów polimer-polimer i polimer-rozpuszczalnik ma postać

$$(15) \quad \mathbf{f}_f^i = -K\Delta\mathbf{v}(\mathbf{r}^i) = -K[\dot{\mathbf{r}}^i - \mathbf{v}(\mathbf{r}^i)],$$

gdzie

$$(16) \quad K = \zeta(1 - \mathbf{v}_p) + \xi p(\mathbf{v}_p)$$

oznacza całkowity współczynnik tarcia.  $\zeta$  w równaniu (16) oznacza podobnie jak w rozcieńczonych roztworach współczynnik tarcia polimer-rozpuszczalnik, a  $\xi$  współczynnik tarcia w kontaktach polimer-polimer;  $p$  oznacza liczbę kontaktów polimer-polimer na jedną makrocząsteczkę (pod-łańcuch). Dla nieskończone rozcieńczonych roztworów ( $\mathbf{v}_p = 0$ )  $p \rightarrow 0$ ,  $K \rightarrow \zeta$  i równanie (15) sprowadza się do równania (3). Gdy, z drugiej strony,  $\mathbf{v}_p \rightarrow 1$ , to pierwszy wyraz w równaniu (16) znika i współczynnik tarcia określony jest wyłącznie przez oddziaływania typu polimer-polimer ( $K \rightarrow \xi p$ ).

Stosując równanie (4) na  $\mathbf{v}(\mathbf{r}^i)$  otrzymujemy podobnie do równania (9) wyrażenie na różnicę prędkości w punktach tarcia:

$$(17) \quad K(\dot{\mathbf{r}}^i - \mathbf{a}\mathbf{r}^i) = -(3kT/\langle h_0^2 \rangle)[- \mathbf{r}^{i+1} + 2\mathbf{r}^i - \mathbf{r}^{i-1}] - kT\partial \ln \Psi / \partial \mathbf{r}^i.$$

Równanie (17) jest słuszne dla punktów tarcia położonych wewnątrz łańcucha, tzn. dla  $i \neq k_j$ ,  $i \neq 1$ ,  $i \neq N+1$ . Dla punktów końcowych otrzymujemy podobnie jak w rozcieńczonych roztworach

$$(17') \quad K(\dot{\mathbf{r}}^1 - \mathbf{a}\mathbf{r}^1) = -(3kT/\langle h_0^2 \rangle)[\mathbf{r}^1 - \mathbf{r}^2] - kT\partial \ln \Psi / \partial \mathbf{r}^1$$

oraz

$$(17'') \quad K(\dot{\mathbf{r}}^{N+1} - \mathbf{a}\mathbf{r}^{N+1}) = -(3kT/\langle h_0^2 \rangle)[\mathbf{r}^{N+1} - \mathbf{r}^N] - kT\partial \ln \Psi / \partial \mathbf{r}^{N+1}.$$

Równania (17) nie różnią się niczym od odpowiednich równań dla rozcieńczonych roztworów [równanie (7)] poza wartością współczynnika tarcia [ $K$  w równaniu (17),  $\zeta$  w równaniu (7)].

Sytuacja zmienia się zasadniczo, gdy rozpatrujemy bilans sił w węzle sieci ( $i = k_j$ ). W punktach węzłowych (ciemne kółka na rys. 2) siły sprężyste dwóch sąsiednich pod-łańcuchów pochodzących od rozpatrywanej makrocząsteczki ( $\mathbf{f}_{el}^{k_j+1,k_j}$  i  $\mathbf{f}_{el}^{k_j,k_j-1}$ ) zrównoważone są przez siły tarcia i siły dyfuzyjne (odpowiednio  $\mathbf{f}_f^{k_j}$  i  $\mathbf{f}_{dif}^{k_j}$ ) wraz z siłami sprężystymi i dyfuzyjnymi, związanymi z dwoma innymi pod-łańcuchami przyłączonymi do danego węzła i pochodzącymi od innej makrocząsteczki. Ta «obca» makrocząsteczka zaznaczona została linią przerywaną na rys. 2. Jeśli w układzie współrzędnych związanym z «obcą» makrocząsteczką punkt węzłowy  $k_j$  posiada wskaźnik  $l_p$  i położenie  $\tilde{\mathbf{r}}^{l_p}$ , to w równaniu bilansu sił pojawią się siły sprężyste  $\mathbf{f}_{el}^{l_p+1,l_p}$  i  $\mathbf{f}_{el}^{l_p,l_p-1}$  oraz siła dyfuzyjna  $\mathbf{f}_{dif}^{l_p}$  (wszystkie związane z «obcą» makrocząsteczką):

$$(18) \quad \sum \mathbf{f} = \mathbf{f}_{el}^{k_j+1,k_j} - \mathbf{f}_{el}^{k_j,k_j-1} + \mathbf{f}_{el}^{l_p+1,l_p} - \mathbf{f}_{el}^{l_p,l_p-1} + \mathbf{f}_f^{k_j} + \mathbf{f}_{dif}^{k_j} + \mathbf{f}_{dif}^{l_p} = 0.$$

Wypisując w równaniu bilansu sił wszystkie składniki w pełnej formie i rozwiązując je względem różnicy prędkości pomiędzy polimerem i rozpuszczalnikiem, otrzymujemy zamiast równań (17) i (7):

$$(18') \quad K(\dot{\mathbf{r}}^{k_j} - \mathbf{a}r^{k_j}) = -(3kT/\langle h_0^2 \rangle)[-r^{k_j+1} + 2r^{k_j} - r^{k_j-1} - \tilde{r}^{l_p+1} + 2\tilde{r}^{l_p} - \tilde{r}^{l_p-1}] - \\ - kT(\partial \ln \Psi / \partial r^{k_j} + \partial \ln \Psi / \partial \tilde{r}^{l_p}),$$

lub w języku Rouse'a (współrzędne  $\mathbf{h}^i$  i potencjały chemiczne  $\mu$ ):

$$(18'') \quad K(\dot{\mathbf{h}}^{k_j} - \mathbf{a}h^{k_j}) = -(-\partial\mu/\partial h^{k_j+1} + 2\partial\mu/\partial h^{k_j} - \partial\mu/\partial h^{k_j-1}) - \\ - (-\partial\mu/\partial \tilde{h}^{l_p+1} + 2\partial\mu/\partial \tilde{h}^{l_p} - \partial\mu/\partial \tilde{h}^{l_p-1}).$$

Porównując równania (18') i (18'') z odpowiednimi równaniami teorii rozcieńczonych roztworów [odpowiednio równania (9) i (9')] można zauważyć, że w kinematyce węzłów sieci występują nie tylko położenia i gradienty rozkładu rozpatrywanej makrocząsteczki (charakterystyki ze wskaźnikami  $k_j, k_j+1, k_j-1$ ), lecz również położenia i gradienty rozkładu odnoszące się do «obcej» makrocząsteczki biorącej udział w tworzeniu węzła (charakterystyki ze wskaźnikami  $l_p, l_p+1, l_p-1$ ). W równaniach (18') i (18'') pojawiają się więc położenia segmentów dwu różnych makrocząsteczek wyrażone w różnych układach współrzędnych (odpowiednio  $\mathbf{r}^i$  i  $\tilde{\mathbf{r}}^m$ ), oraz różne gradienty funkcji rozkładu  $\Psi$  i potencjału chemicznego  $\mu$ . Oczywiście charakterystyk związanych z «obcą» makrocząsteczką, biorącą udział w tworzeniu węzła, nie można wyrazić przez położenia w układzie pierwotnej rozpatrywanej makrocząsteczki. W konsekwencji tego równań (18') i (18'') nie można rozwiązać względem różnicy prędkości i uzyskać z nich jakiegokolwiek informacji o kinematyce węzłów sieci. Nie istnieje tu żadna jednoznaczna zależność pomiędzy położeniami poszczególnych punktów pierwotnej makrocząsteczki  $\mathbf{r}^i$  lub pomiędzy gradientami potencjału chemicznego  $\partial\mu/\partial h^i$  z jednej strony i prędkościami ( $\dot{\mathbf{r}}^i$  lub  $\dot{\mathbf{h}}^i$ ). Nie można również sformułować dla takiego układu «macierzy ruchliwości» dla pojedynczej makrocząsteczki biorącej udział w układzie sieciowym, a próby opisanie kinematyki sieci w kategoriach takich macierzy są błędne w samym założeniu.

Wykażemy obecnie, że wpływu jaki wywierają na węzły sieciowe podłańcuchy należące do «obcej» makrocząsteczki [w równaniach (18') i (18'') wszystkie wyrazy ze wskaźnikami  $l_p, l_p+1$ , i  $l_p-1$ ] nie można aproksymować modyfikacją ruchliwości punktu węzłowego, jak to sugerowali m.in. DUISER i CHÖMPFF [14, 15]. Aby to udowodnić, porównamy równanie (18'') ze zmodyfikowanym równaniem ROUSE'A [równanie (7)], w którym punkt węzłowy ( $i = k_j$ ) wykazuje ruchliwość zmienioną czynnikiem  $\delta$ :

$$(19) \quad K(\dot{\mathbf{h}}^{k_j} - \mathbf{a}h^{k_j}) = -\delta(-\partial\mu/\partial h^{k_j+1} + 2\partial\mu/\partial h^{k_j} - \partial\mu/\partial h^{k_j-1}).$$

Równanie (19) zdaje się prawidłowo odzwierciedlać myśl przewodnią ujęcia DUISERA i CHÖMPFFA («punkty powolne»). Załóżmy, że układ utrzymywany jest przy stałej deformacji, tak że  $\mathbf{a} = 0$  i wszystkie  $\dot{\mathbf{h}}^i = 0$ . Przy lewej stronie równej zeru, równanie (19) daje

$$(20) \quad \mathbf{a} = 0 \Leftrightarrow \text{grad } \mu = 0 \Leftrightarrow \Psi = \Psi_0,$$

podczas gdy z równania (18'') wynika związek pomiędzy gradientami potencjału chemicznego  $\mu$ .

$$(21) \quad \partial\mu/\partial h^{k_j+1} - 2\partial\mu/\partial h^{k_j} + \partial\mu/\partial h^{k_j-1} = -(\partial\mu/\partial \tilde{h}^{l_p+1} - 2\partial\mu/\partial \tilde{h}^{l_p} + \partial\mu/\partial \tilde{h}^{l_p-1}).$$



W odróżnieniu od równania (20), z równania (21) nie wynika bynajmniej, że funkcja rozkładu  $\Psi$  jest równa równowagowej funkcji  $\Psi_0$  z równania (8). Jak wiadomo, zarówno z eksperymentów jak i z teorii układów sieciowych, układy takie są zdolne do podtrzymywania naprężeń przy stałej deformacji, a zatem dopuszczają nierównowagowe rozkłady wektorów łańcucha,  $\Psi \neq \Psi_0$ . Takie zachowanie się jest zgodne ze wzorem (21) lecz sprzeczne ze zmodyfikowanym równaniem Rouse'a [równanie (19)], które nie dopuszcza żadnych naprężeń (i żadnych rozkładów wektorów  $\mathbf{h}$  innych niż  $\Psi_0$ ), gdy układ znajduje się w stanie spoczynku. Zachowanie się odpowiadające równaniom (19) i (20) jest naturalne dla izolowanej makrocząsteczki w rozcieńczonym roztworze lecz pozbawione sensu fizycznego dla sieci.

Należy zauważyć, że oddziaływania molekularne w układach sieciowych ze zlokalizowanymi węzłami nie zanikają nawet na bardzo dużych odległościach. W konsekwencji problemu nie można zredukować do oddziaływań bliskiego zasięgu z najbliższymi tylko sąsiadami. Innymi słowy, sieci są układami nielokalnymi i ich dokładny opis teoretyczny wymaga znajomości oddziaływań dalekiego zasięgu. Aby otrzymać charakterystyki kinematyczne  $\dot{\mathbf{r}}^{kj}$  lub  $\dot{\mathbf{h}}^{kj}$  z równania bilansu sił [równania (18') i (18'')] należałoby rozważyć równoczesne położenia wszystkich węzłów sieci i równoczesne funkcje rozkładu wszystkich makrocząsteczek w całym układzie, tzn. rozpatrzyć system z praktycznie nieskończoną liczbą zmiennych. Dlatego też równania (18') i (18'') nie mogą służyć jako źródło informacji kinematycznej, a prędkości węzłów sieciowych (oraz innych punktów tarcia) należy otrzymać na innej drodze.

Model sieci pokazany na rys. 2 i opisany równaniami (17) i (18) nie wyklucza możliwości reakcji lepkością. Rozproszenie energii może być wywołane tarciami w kontaktach polimer-polimer i polimer-rozpuszczalnik pod warunkiem, że zarówno współczynnik  $K$  jak i różnica prędkości w równaniu (15),  $\Delta v$  są różne od zera.

Nie ma powodu oczekiwać, aby  $K$  zdefiniowane w równaniu (16) było równe zeru dla jakiegokolwiek stężenia polimeru w układzie. Z drugiej strony efekty tarcia zależą niewątpliwie od kinematyki deformacji przez różnicę prędkości. Zauważmy tu, że istnieje ważna różnica w kinematyce deformacji sieci i układów złożonych z izolowanych makrocząsteczek, jak to ma miejsce np. w rozcieńczonych roztworach. Ciągłość dowolnego układu sieciowego wymaga, aby wszystkie łańcuchy sieci deformowały się średnio tak jak bryła układu. Tego rodzaju ograniczenie nie występuje w układach złożonych z izolowanych cząstek. Rozcieńczone roztwory mogą przyjmować nieograniczone deformacje (i przyjmują takie deformacje przy ustalonym płynięciu), czemu towarzyszy mała lub nawet zerowa deformacja poszczególnych elementów strukturalnych, zawieszonych w kontinuum.

Informacje o kinematyce węzłów sieciowych można uzyskać z rozważań termodynamicznych. Można wykazać, że afiniczne przemieszczenie wszystkich węzłów sieciowych, tzn. zależność

$$(22) \quad \mathbf{r}^i = \mathbf{a} \mathbf{r}^i \text{ dla wszystkich } i,$$

minimalizuje jednocześnie energię sprężystą i energię rozproszoną sieci, jeśli spełnione są następujące warunki [19]:

- 1) łańcuchy są gaussowskie,
- 2) nie występuje lepkość wewnętrzna łańcuchów,
- 3) nie występuje splątanie łańcuchów sieci.

Równanie (22) opisuje termodynamicznie najbardziej prawdopodobną kinematykę deformacji dla dowolnego rozkładu węzłów sieciowych wzdłuż makrocząsteczki (tzn. dla dowolnego rozkładu  $k_j$ ) przy dowolnych współczynnikach tarcia  $K$ . Przy uwzględnieniu kinematyki węzłów opisanej równaniem (22) znikają efekty tarcia w kontaktach polimer-polimer i polimer-rozpuszczalnik i sieci zachowują się jak ciała idealnie sprężyste a nie lepkosprężyste. Dlatego też model lepkosprężystości rozważany przez MOONEY'A [11] oraz ILAVSKY'EGO i współpracowników [17] nie może być zrealizowany w rzeczywistości: nie można zdeformować gaussowskiej sieci lub pojedynczego gaussowskiego łańcucha z nieafinicznym przemieszczeniem centrów tarcia. Przemieszczenia nieafiniczne prowadziłyby do wyższych energii sprężystych i do pojawienia się energii rozproszonej, podczas gdy deformacje afiniczne [równanie (22)] odpowiadają minimum energii sprężystej i zerowemu poziomowi rozproszenia. Tak więc, aby wytłumaczyć lepkosprężystość układów sieciowych, należy rozważyć inne modele molekularne i inne mechanizmy rozproszenia energii. Krótki przegląd takich modeli podamy w następnym rozdziale.

#### 4. Molekularne modele skondensowanych układów polimerowych i mechanizmy lepkosprężystości

4.1. Sieci z trwałymi węzłami. Z rozważań termodynamicznych wspomnianych poprzednio [19] wynika, że sieci gaussowskie, zawierające kontakty typu polimer-polimer lecz nieuwzględniające splątania łańcuchów i wewnętrznej lepkości makrocząsteczek, deformują się afinicznie [por. równanie (22)], a zatem zachowują się jak ciała idealnie sprężyste a nie lepkosprężyste. Założenie statystyki gaussowskiej jest równoważne ograniczeniu analizy do małych deformacji. Wyższym deformacjom, związanym z *nie liniową sprężystością*, towarzyszyć może pewne tarcie kontaktowe zależne od lokalnych odchyłań od afinicznej deformacji.

Innym źródłem lepkosprężystości, możliwym w niskich temperaturach lub przy szybkich deformacjach, jest tzw. *lepkość wewnętrzną* makrocząsteczek. To modelowe pojęcie wprowadzone zostało przez W. KUHNĄ i H. KUHNĄ [20] i związane jest z występowaniem barier potencjalnych, które musi pokonać makrocząsteczka w procesie deformacji. Wynikająca stąd siła  $\mathbf{f}_v$  dla łańcucha o długości konturowej  $l$ , wektorze od końca do końca  $\mathbf{h}$  i względnej prędkości końców  $\dot{\mathbf{h}}$  wynosi

$$(23) \quad \mathbf{f}_v = \gamma [(\dot{\mathbf{h}} \cdot \mathbf{h}) / l^2] \mathbf{h},$$

gdzie  $\gamma$  oznacza stałą materiałową niezależną od ciężaru cząsteczkowego. Można wykazać [19], że występowanie lepkości wewnętrznej w układzie łańcuchów gaussowskich prowadzi do nieafinicznych deformacji łańcucha i wiąże się z pojawieniem efektów lepkosprężystych. Lepkosprężystość związana jest wówczas zarówno z samą lepkością wewnętrzną [równanie (23)] jak i z tarciem kontaktowym łańcuch-łańcuch i łańcuch-rozpuszczalnik [równanie (15)].

Efekty *splątania łańcuchów* omówione będą osobno. Zauważymy tu tylko, że łańcuchy gaussowskie bez lepkości wewnętrznej, lecz połączone zamkniętymi pętlami splątań, deformują się nieafinicznie [19] i prowadzą do niezerowych różnic prędkości odpowiedzialnych za rozproszenie energii w kontaktach łańcuch-łańcuch i łańcuch-rozpuszczalnik.

Sieci trwałe nie mogą ulegać ustalonemu płynięciu i relaksacji naprężeń. Widma czasów opóźnienia wynikające z tarcia kontaktowego i lepkości wewnętrznej, nieliniowej sprężystości lub splątań, będą zależne od rozkładu długości konturowych łańcuchów sieci  $l$ . Dokładna teoria takich układów nie jest obecnie znana. Wydaje się jednak, że model sieci permanentnych (trwałych), uzupełniony omówionymi wyżej mechanizmami, jest właściwy dla układów chemicznie usieciowanych (wulkanizowane kauczuki), które wykazują pewną lepkośćsprężystość.

**4.2. Sieci «czasowe» ze zlokalizowanymi węzłami.** Model sieci «czasowej» z węzłami, które są ściśle zlokalizowane w określonych punktach łańcucha polimeru (grupy chemiczne zdolne do tworzenia mostków poprzecznych), lecz mogą ulegać dysocjacji i odtwarzaniu się, wprowadzony został do literatury przez GREENA i TOBOLSKY'EGO [6], a następnie analizowany przez YAMAMOTO [7] i LODGE'A [8]. Teoria nie uwzględnia tarcia kontaktowego i jedynym mechanizmem rozproszenia energii jest *dysocjacja i odtwarzanie się węzłów*. W konsekwencji tych założeń własności lepkośćsprężyste zależą wyłącznie od kinetyki rozpadu węzłów «czasowych». Teoria ta w najprostszej swej formie (łańcuchy gaussowskie, stała szybkość rozpadu węzłów) jest formalnie równoważna teorii rozcieńczonych roztworów zawierających sprężyste hantle (łańcuchy Kuhna) [21]. Ta równoważność jest jednak przypadkowa i przestaje obowiązywać, gdy uwzględni się bardziej złożoną kinetykę dysocjacji i/lub rozważa się bardziej pełny model makrocząsteczki (lepkość wewnętrzną, sprężystość nieliniowa itp.). Nie należy więc sądzić (jakby to wynikało z wymienionej analogii [21]), że zachowanie się skondensowanych układów polimerów można opisywać w kategoriach teorii rozcieńczonych roztworów. Przeciwnie, ze względu na podstawowe różnice kinematyczne i dynamiczne pomiędzy układami rozcieńczonymi i skondensowanymi, każda racjonalna teoria molekularna układów skondensowanych powinna uwzględniać mechanikę specyficzną dla takich układów, a nie modyfikować wyniki teoretyczne wyprowadzone dla układów rozcieńczonych.

Włączenie tarcia kontaktowego [równanie (15)] do sieci «czasowej» z łańcuchami gaussowskimi nie wnosi nic do rozproszenia energii, ponieważ deformacja węzłów pozostaje afiniczna. Z drugiej strony w sieciach «czasowych» zawierających łańcuchy nie-gaussowskie i/lub lepkość wewnętrzną deformacje są nieafiniczne i tarcie kontaktowe wpływa na efekty lepkośćsprężyste.

Model sieci «czasowych» ze zlokalizowanymi węzłami zaproponowany został początkowo dla układów chemicznie usieciowanych, których energia wiązań poprzecznych jest skończona («chemiczna relaksacja» kauczuków). Słuszność zastosowania tego modelu do podobnych układów wydaje się bezsporna. Późniejsze prace [7, 8] sugerują zastosowanie tego modelu również do stężonych roztworów polimerów i stopów. Model sieci «czasowej» z łańcuchami gaussowskimi i stałym współczynnikiem dysocjacji [8], jak również modele zawierające ogólniejsze założenia [7], mogą wytłumaczyć ustalone płynięcie, relaksację naprężeń i widma czasów relaksacji zależne od rozkładu długości konturowych (ciężaru cząsteczkowego) łańcuchów sieciowych. Jest jednak pewien czynnik, który wyklucza możliwość stosowania tego modelu do stężonych roztworów polimerów i stopów. W teorii «czasowych» sieci ze zlokalizowanymi węzłami nie występuje ciężar cząsteczkowy (lub długości konturowe) *pierwotnych*, nieusieciowanych makrocząsteczek i wszystkie charak-

terystyki fizyczne takich sieci zależą wyłącznie od ciężaru cząsteczkowego *łańcuchów sieciowych*, tzn. odcinków makrocząsteczek pomiędzy sąsiednimi węzłami sieci. Z drugiej strony wiadomo, że takie charakterystyki mechaniczne jak lepkość newtonowska czy czasy relaksacji stężonych roztworów polimerów i stopów są bardzo czułe na zmiany ciężaru cząsteczkowego pierwotnych makrocząsteczek. Przy dużych stężeniach i dostatecznie dużych ciężarach cząsteczkowych zależność ta przyjmuje postać «prawa 3, 4 potęgi». Zasadnicza niemożliwość wyjaśnienia zależności własności reologicznych od ciężaru cząsteczkowego wyklucza stosowanie teorii «sieci czasowych» do roztworów i stopów polimerów i ogranicza stosowalność tego modelu do układów chemicznie usieciowanych jak kauczuki i silnie polarne żele. Istotnie, mechaniczne własności takich układów nie są wrażliwe na ciężar cząsteczkowy pierwotnego (nieusieciowanego) polimeru.

**4.3. Sieci splątania.** Splątanie długich giętkich łańcuchów stanowi szczególny typ oddziaływań, które mogą wyjaśniać sprężystość i lepkosprężystość układów polimerowych. Można tu wyróżnić dwie klasy układów zawierających splątania [22]:

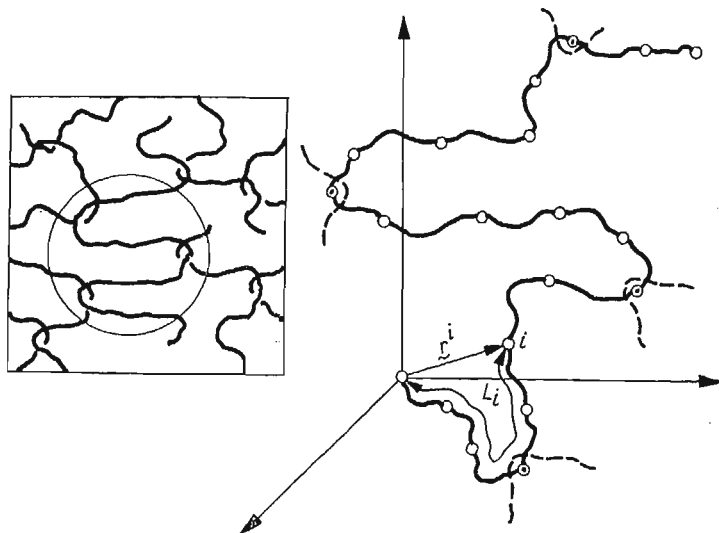
1) układy złożone z wzajemnie przenikających się zamkniętych pętli (sieci typu «kolczugi») lub układy chemicznie usieciowane (sieci permanentne), zawierające pewną ilość splątania unieruchomionych pomiędzy węzłami chemicznymi;

2) układy statystycznie splątane, złożone z liniowych łańcuchów ze swobodnymi końcami, które mogą ulegać splątaniu lub rozplątaniu w procesie deformacji.

Układy pierwszego rodzaju zachowują się jak lepkosprężyste ciała stałe. Deformacja jest ograniczona, a płynięcie niemożliwe. Ponieważ przemieszczenie węzłów w układach zawierających splątania jest nieafiniczne, również dla łańcuchów gaussowskich [19], różnica prędkości  $\Delta v$  w kontaktach polimer-polimer lub polimer-rozpuszczalnik jest różna od zera prowadząc do rozproszenia energii. W dodatku ślizganie się łańcuchów w punktach splątania również wnosi pewien wkład do rozproszenia na zasadzie tarcia. Te wszystkie efekty dają dość złożony obraz zachowania się lepkosprężystego. Wydaje się, że model sieci, zawierający wiązania chemiczne i splątania pomiędzy węzłami trwałymi, stanowi rozsądny model molekularny rzeczywistych wulkanizowanych kauczuków. Teoria takich układów nie jest jeszcze kompletna, lecz widać obecnie, że model taki tłumaczy równowagą sprężystość jak również efekty lepkosprężyste przy dowolnie małych deformacjach (tzn. również w gaussowskim zakresie statystyki łańcuchów).

Z drugiej strony wydaje się, że układy splątania, złożone z liniowych makrocząsteczek ze swobodnymi końcami, stanowią dobry model stężonych roztworów polimerów i stopów, zwłaszcza gdy polimer nie zawiera grup silnie polarnych, zdolnych do tworzenia zlokalizowanych węzłów. Procesy kinetyczne splątania i rozplątania, polegające na wślizgiwaniu się swobodnych końców do pętli tworzonych przez inne makrocząsteczki lub wyszlizgiwania się z utworzonych uprzednio splątania, wyjaśniają możliwość nieograniczonej deformacji całego układu, ustalonego płynięcia i relaksacji naprężeń. W odróżnieniu od sieci ze zlokalizowanymi węzłami pierwotna makrocząsteczka biorąca udział w sieci splątania (rys. 3) nie traci swej indywidualności. Dlatego też własności mechaniczne sieci splątania zależą od pierwotnego ciężaru cząsteczkowego rozpuszczonego lub stopionego polimeru, co nie miało miejsca w przypadku modeli sieci ze zlokalizowanymi węzłami.

Należy podkreślić (o czym wspomiano już poprzednio [23, 24]), że kinematyka układów splecionych nie może być adekwatnie opisana w kategoriach położenia węzłów sieci w trójwymiarowej przestrzeni Euklidesowej, tak jak to się robi w teorii izolowanych makrocząsteczek i sieci ze zlokalizowanymi węzłami. Poza położeniami węzłów (lub punktów tarcia) w przestrzeni trójwymiarowej (wektory  $\mathbf{r}^i$ ,  $\mathbf{h}^i = \mathbf{r}^{i+1} - \mathbf{r}^i$ ) należy rozważyć również inne charakterystyki konfiguracyjne, mianowicie *położenia węzłów w przestrzeni makro-*



Rys. 3. Model makrocząsteczki w układzie splecionia

Jasne kółka oznaczają punkty tarcia, kółka z plamką centralną — punkty splecionia

cząsteczki, tzn. odległości od swobodnego końca łańcucha  $L_i$  lub od sąsiedniego węzła  $l_i = L_{i+1} - L_i$ , mierzone wzdłuż konturu łańcucha (rys. 3). Tak więc kompletna charakterystyka punktu splecionia obejmuje cztery, a nie trzy współrzędne  $(x^i, y^i, z^i, L_i)$ . Trzy pierwsze współrzędne  $(x^i, y^i, z^i)$  wystarczały do opisu konfiguracji podłańcucha w rozcieńczonym roztworze lub w sieci ze zlokalizowanymi węzłami. Przestrzeń konfiguracyjna dla całej makrocząsteczki złożonej z  $N$  elementów jest zatem  $4N$ -wymiarowa, a nie  $3N$ -wymiarowa. Podobnie kinematykę układów splecionych opisują cztery składowe prędkości dla każdego punktu ( $\dot{\mathbf{r}}^i$  i  $\dot{L}_i$  lub  $\dot{\mathbf{h}}^i$  i  $\dot{l}_i$ ).

Wielu autorów używa terminu «splecionie» bez szczegółowego zdefiniowania jego znaczenia i bez wyraźnego sformułowania konfiguracji i kinematyki splecionia [12, 15, 25]. W niektórych pracach (np. [25, 26]) «splecionia» traktuje się jako po prostu inne węzły sieci równoważne węzłom zlokalizowanym. Z uwagi na zasadnicze różnice w kinematyce i dynamice splecionia w porównaniu z węzłami zlokalizowanymi podejście takie jest nieprawidłowe, a układy opisane w wyżej wymienionych pracach nie są układami splecionia w sensie przyjętym w naszej teorii dynamicznej [23, 24]. Jakkolwiek byśmy przyjęli geometryczną definicję splecionia, jego opis teoretyczny nie może pomijać zmiennych długości konturowych ( $L$  lub  $l$ ) i ślizgania się łańcuchów.

Rysunek 3 przedstawia makrocząsteczkę składającą się z  $N+1$  podłańcuchów biorących udział w sieci splecionia. Położenia poszczególnych punktów tarcia zaznaczono otwar-

tymi kółkami, położenia  $m$  węzłów splątania — punktami z centralną plamką. Współrzędne końca  $i$ -tego pod-łańcucha wynoszą  $\mathbf{r}^i$  (odległość od początku układu współrzędnych umieszczonego na końcu łańcucha) oraz  $L_i = il_0$  (długość konturowa makrocząsteczki mierzona od końca łańcucha do  $i$ -tego punktu pod-łańcucha).  $l_0$  oznacza długość konturową jednakową dla wszystkich pod-łańcuchów.

Współzrędnymi dowolnego  $j$ -tego węzła ( $j = 1, 2, \dots, m$ ) są  $\mathbf{r}^{k_j}, L_{k_j} = k_j l_0$ , gdzie  $k_j$  nie muszą być równomiernie rozmieszczone wzdłuż łańcucha.

Szybkość ślizgania się łańcuchów, tzn. zmiana długości konturowych ( $\dot{L}$  lub  $\dot{l}$ ) wpływa na rzeczywistą różnicę prędkości  $\Delta v$  w kontaktach polimer-polimer lub polimer-rozpuszczalnik, a zatem i na efektywną siłę tarcia kontaktowego  $\mathbf{f}_f$ . Pokazano w pracy [18], że średnia różnica prędkości w punkcie tarcia zawartym pomiędzy  $j$ -tym i  $(j+1)$ -ym splątaniem o współrzędnych odpowiednio  $(\mathbf{r}^{k_j}, L_{k_j})$  i  $(\mathbf{r}^{k_{j+1}}, L_{k_{j+1}})$  wynosi:

$$(24) \quad \Delta v(\mathbf{r}^i) = \dot{\mathbf{r}}^i - \mathbf{a}\mathbf{r}^i - (L_{k_{j+1}} - L_{k_j})^{-1} [(\dot{L}_{k_{j+1}} - \dot{L}_{k_j})\mathbf{r}^i + 2\dot{L}_{k_j}(\mathbf{r}^{k_{j+1}} - \mathbf{r}^{k_j})],$$

gdzie

$$k_j < i < k_{j+1},$$

a różnice  $(\mathbf{r}^{k_{j+1}} - \mathbf{r}^{k_j}) = \mathbf{h}^j$  i  $(L_{k_{j+1}} - L_{k_j}) = l_j$  przedstawiają wektory łączące konce i długość konturową  $j$ -tego łańcucha sieci, tzn. odcinka pierwotnej makrocząsteczki, zawartego pomiędzy splątaniem  $j$  i  $j+1$ .

Siła tarcia odpowiadająca równaniu (24):

$$\mathbf{f}_f(\mathbf{r}^i) = -K\Delta v(\mathbf{r}^i)$$

różni się od siły podanej w równaniu (15). Dodatkowe człony w sieci splątania znikają, gdy wszystkie długości konturowe  $L_i$  są stałe w czasie lub gdy szybkości ślizgania się  $\dot{L}_i$  są równe zeru. W obecności ślizgania się łańcuchów ( $\dot{L}_i \neq 0$ ), różnica prędkości nie znika, nawet gdy deformacje są afiniczne, tzn. gdy  $\dot{\mathbf{r}}^i = \mathbf{a}\mathbf{r}^i$ .

Bilans sił dla dowolnego  $i$ -tego centrum tarcia (tzn. punktu nie biorącego udziału w żadnym splątaniu,  $i \neq k_j$ ) wynika, podobnie jak w modelach dyskutowanych poprzednio, z napięć sprężystych dwóch sąsiednich pod-łańcuchów, siły dyfuzyjnej oraz tarcia kontaktowego  $\mathbf{f}_f$ , przy czym ostatni wyraz musi być uzupełniony efektami ślizgania się łańcucha [równanie (24)]. Jednakże w odróżnieniu od układów ze zlokalizowanymi węzłami, z wypadkowego równania nie można obliczyć różnicy prędkości  $\dot{\mathbf{r}}^i - \mathbf{a}\mathbf{r}^i$ , ponieważ nie znamy szybkości ślizgania. Równanie analogiczne do równań (9) lub (17) przybiera dla sieci splątania postać:

$$(25) \quad \dot{\mathbf{r}}^i - \mathbf{a}\mathbf{r}^i = -(3kT/\langle h_0^2 \rangle K)[- \mathbf{r}^{i+1} + 2\mathbf{r}^i - \mathbf{r}^{i-1}] - \\ - (kT/K)(\partial \ln \Psi / \partial \mathbf{r}^i) + (L_{k_{j+1}} - L_{k_j})^{-1} [(\dot{L}_{k_{j+1}} - \dot{L}_{k_j})\mathbf{r}^i + 2\dot{L}_{k_j}(\mathbf{r}^{k_{j+1}} - \mathbf{r}^{k_j})].$$

Bilans sił w punkcie węzłowym ( $i = k_j; j = 1, 2, \dots, m$ ) jest jeszcze bardziej skomplikowany, gdyż w dodatku do napięć elastycznych dwu różnych par pod-łańcuchów splątanych w punkcie  $k_j$  i odpowiednich sił dyfuzyjnych pojawia się również tarcie w punkcie splątania, zależne od szybkości ślizgania się obu makrocząsteczek. Widać stąd, że formalizm z powodzeniem stosowany w teorii rozcieńczonych roztworów i układów ze zlokalizowanymi węzłami jest niewystarczający do opisanie układów splątania. Zastosowanie macierzy ruchliwości Rouse'a-Zimma jest absolutnie wykluczone nawet dla odcinków makrocząsteczek pomiędzy splątaniem ( $i \neq k_j$ ).

Teoria sieci splątań naszkicowana w kilku wcześniejszych artykułach [18, 22-24] wciąż pozostaje w stanie opracowania. Niemniej, zasadnicze cechy układów sieciowych i różnice w ich zachowaniu się w stosunku do sieci ze zlokalizowanymi węzłami są obecnie zupełnie jasne.

### 5. Zagadnienie normalnych współrzędnych

Liniowe przekształcenia zmiennych prowadzące do tzw. «normalnych modów» deformacji łańcucha okazały się bardzo owocną metodą w teorii rozcieńczonych roztworów polimerów [1, 2]. Wykażemy tu, że zastosowanie tego sposobu do układów sieciowych jest ograniczone i w ogólnym wypadku niemożliwe.

Rozpatrzmy najpierw równanie ciągłości. Dla izolowanych makrocząsteczek (rozcieńczone roztwory) lub sieci ze zlokalizowanymi węzłami (permanentnymi lub czasowymi) przestrzeń konfiguracyjna jest  $3N$ -wymiarowa, a charakterystyki konfiguracyjne obejmują położenia  $\mathbf{r}^i$  (lub wektory łączące końce  $\mathbf{h}^i$ )  $N$  pod-łańcuchów (łańcuchów sieciowych). Przez

$$\mathbf{h} = (\mathbf{h}^1, \mathbf{h}^2, \dots, \mathbf{h}^N)$$

będziemy rozumieli  $3N$ -wymiarowy wektor opisujący równoczesne położenia wszystkich  $N$  pod-łańcuchów makrocząsteczki. Równanie ciągłości w przestrzeni  $3N$ -wymiarowej można wówczas zapisać w postaci:

$$(26) \quad \partial \Psi / \partial t + \partial^T (\Psi \dot{\mathbf{h}}) / \partial \mathbf{h} = \begin{cases} 0 & \text{rozcieńczone roztwory,} \\ & \text{sieci permanentne} \\ (26') & \dot{\Psi}_{\text{kin}}(\Psi, \dot{\mathbf{h}}, \mathbf{h}) \text{ sieci «czasowe»;} \end{cases}$$

$\Psi(\mathbf{h}, t)$  oznacza funkcję rozkładu gęstości w  $3N$ -wymiarowej przestrzeni, a  $\dot{\Psi}_{\text{kin}}$  jest wyrazem kinetycznym, tzn. szybkością netto tworzenia się makrocząsteczek o danej konfiguracji. Dla rozcieńczonych roztworów i sieci permanentnych, w których żadne węzły nie ulegają dysocjacji i nie są tworzone,  $\dot{\Psi}_{\text{kin}}$  jest równe zeru; dla sieci «czasowych» źródło tworzenia się i rozpadu cząsteczek należy wziąć pod uwagę w rozważaniach ciągłości.

Dla układów splątań charakterystyki konfiguracyjne obejmują wektory łańcuchów sieciowych  $\mathbf{h}$  oraz długości konturowe  $\mathbf{l}$ :

$$\mathbf{h} = (\mathbf{h}^1, \mathbf{h}^2, \dots, \mathbf{h}^N),$$

$$\mathbf{l} = (l_1, l_2, \dots, l^N),$$

a charakterystyki kinematyczne — prędkości węzłów  $\dot{\mathbf{h}}$  i szybkości ślizgania się łańcuchów  $\dot{\mathbf{l}}$ . Konsekwentnie, zależna od czasu funkcja rozkładu  $\Psi^*(\mathbf{h}, \mathbf{l}, t)$  będzie zdefiniowana jako gęstość prawdopodobieństwa w przestrzeni  $4N$ -wymiarowej, a równanie ciągłości przybierze postać:

$$(27) \quad \partial \Psi^* / \partial t + \partial^T (\Psi^* \dot{\mathbf{h}}) / \partial \mathbf{h} + \partial^T (\Psi^* \dot{\mathbf{l}}) / \partial \mathbf{l} = \dot{\Psi}_{\text{kin}}^*(\Psi^*, \dot{\mathbf{h}}, \dot{\mathbf{l}}, \mathbf{h}, \mathbf{l}).$$

W przypadku rozcieńczonych roztworów istnieje liniowe przekształcenie położeń  $\mathbf{h}$  na prędkości  $\dot{\mathbf{h}}$ . Z równania (9') otrzymujemy

$$(28) \quad \dot{\mathbf{h}}^i = \mathbf{a}\mathbf{h}^i - B A_{ij} (\partial \mu / \partial \mathbf{h}^j) = \mathbf{a}\mathbf{h}^i - B k T A_{ij} (3\mathbf{h}^j / \langle h_0^2 \rangle) - \partial \ln \Psi / \partial \mathbf{h}^j.$$

Korzystając z  $\dot{\mathbf{h}}$  z równania (28) i stosując ortogonalne przekształcenie współrzędnych  $\mathbf{h} \rightarrow \mathbf{Q}\boldsymbol{\eta}$ , które diagonalizuje macierz  $\mathbf{A}$ , mianowicie

$$\mathbf{Q}^T \mathbf{Q} = \mathbf{I}, \quad \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{Q} = \mathbf{Q}^T \mathbf{A} \mathbf{Q} = \mathbf{M}_{\text{diag}},$$

równanie (26) redukuje się do postaci «normalnej»:

$$(29) \quad \partial \mathcal{P} / \partial t + \partial^T [\mathcal{P} \mathbf{a} \boldsymbol{\eta} - (3kTB / \langle h_0^2 \rangle) \mathcal{P} \mathbf{M} \boldsymbol{\eta} - kTB \mathbf{M} (\partial \mathcal{P} / \partial \boldsymbol{\eta})] / \partial \boldsymbol{\eta} = 0.$$

Zbadamy możliwość zastosowania podobnej transformacji do równań (26') i (27). Pierwsza trudność wynika z wyrazów stojących na prawej stronie równania,  $\dot{\mathcal{P}}_{\text{kin}}$  lub  $\dot{\mathcal{P}}_{\text{kin}}^*$ . Ogólnie rzecz biorąc, wyraz kinetyczny jest funkcjonalem zależnym od samej funkcji rozkładu ( $\mathcal{P}$  lub  $\mathcal{P}^*$ ) oraz charakterystyk konfiguracyjnych i kinematycznych ( $\mathbf{h}$ ,  $\mathbf{I}$ ,  $\dot{\mathbf{h}}$ ,  $\dot{\mathbf{I}}$ ). Bez szczegółowego określenia tego wyrazu trudno powiedzieć coś o jego niezmienniczości względem zmiany współrzędnych. Pewne zagadnienia dotyczące wyrazu kinetycznego omówimy w następnym rozdziale. Załóżmy obecnie, że  $\dot{\mathcal{P}}_{\text{kin}}$  nie zmienia się przy ortogonalnej transformacji współrzędnych i założmy, że mamy do czynienia z siecią «czasową» o węzłach zlokalizowanych [równanie (26')]. W zakresie gaussowskiej statystyki i przy pominięciu lepkości wewnętrznej prędkość węzłów  $\dot{\mathbf{h}}$  jest afiniczna [19]:

$$\dot{\mathbf{h}}^i = \mathbf{a} \mathbf{h}^i, \text{ dla wszystkich } i,$$

a równanie (26') redukuje się automatycznie do postaci «normalnej»

$$(30) \quad \partial \mathcal{P} / \partial t + \partial^T (\mathcal{P} \mathbf{a} \mathbf{h}) / \partial \mathbf{h} = \dot{\mathcal{P}}_{\text{kin}}.$$

Tak więc równanie (30) nie określa żadnego widma czasów relaksacji. Jedyнным mechanizmem rozproszenia energii jest powstawanie i rozpad węzłów (proces kinetyczny,  $\dot{\mathcal{P}}_{\text{kin}}$ ), a czasy relaksacji zależą od rozkładu długości konturowej łańcuchów sieciowych.

Przejdźmy obecnie do sieci splątanych. Pomijając problem wyrazu kinetycznego  $\dot{\mathcal{P}}_{\text{kin}}^*$  i jego niezmienniczości względem przekształcenia współrzędnych, założymy, że obie charakterystyki kinematyczne  $\dot{\mathbf{h}}$  i  $\dot{\mathbf{I}}$  można przedstawić jako liniowe transformacje współrzędnych  $\mathbf{h}$  i  $\mathbf{I}$ :

$$(31) \quad \dot{\mathbf{h}}^i = \mathbf{a} \mathbf{h}^i + C_{ij} \mathbf{h}^j, \quad \dot{I}_i = D^{ij} I_j.$$

Zakładając kinematykę opisaną równaniem (31), równanie ciągłości [równanie (27)] przybiera postać:

$$(32) \quad \partial \mathcal{P}^* / \partial t + \partial^T (\mathcal{P}^* \mathbf{a} \mathbf{h} + \mathcal{P}^* \mathbf{C} \mathbf{h}) / \partial \mathbf{h} + \partial^T (\mathcal{P}^* \mathbf{D} \mathbf{I}) / \partial \mathbf{I} = \dot{\mathcal{P}}_{\text{kin}}^*.$$

Ortogonalne przekształcenia współrzędnych  $\mathbf{h}$  i  $\mathbf{I}$ :

$$\mathbf{h} \rightarrow \mathbf{Q} \boldsymbol{\eta}, \quad \mathbf{I} \rightarrow \mathbf{S} \boldsymbol{\lambda},$$

takie, które diagonalizują macierze  $\mathbf{C}$  i  $\mathbf{D}$ , mianowicie

$$\mathbf{Q}^T \mathbf{Q} = \mathbf{I}, \quad \mathbf{Q}^T \mathbf{C} \mathbf{Q} = \mathbf{M}_{\text{diag}}, \quad \mathbf{S}^T \mathbf{S} = \mathbf{I}, \quad \mathbf{S}^T \mathbf{D} \mathbf{S} = \mathbf{N}_{\text{diag}},$$

doprowadzają równanie ciągłości do postaci «normalnej»:

$$(33) \quad \partial \mathcal{P}^* / \partial t + \partial^T [\mathcal{P}^* \mathbf{a} \boldsymbol{\eta} + \mathcal{P}^* \mathbf{M} \boldsymbol{\eta}] / \partial \boldsymbol{\eta} + \partial^T [\mathcal{P}^* \mathbf{N} \boldsymbol{\lambda}] / \partial \boldsymbol{\lambda} = \dot{\mathcal{P}}_{\text{kin}}^*.$$

Powyższa procedura jest efektywna, a normalizacja współrzędnych możliwa, gdy odpowiednie macierze ( $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{D}$ ) są symetryczne i można je sprowadzić do postaci diagonalnej za pomocą przekształceń ortogonalnych ( $\mathbf{Q}$ ,  $\mathbf{S}$ ). W rzeczywistości kinematyka sieci splątanych jest bardziej złożona; jak widać z równania (24) prędkość punktów tarcia  $\dot{\mathbf{r}}^i$  zależy nie tylko od położenia  $\mathbf{r}^i$ , lecz również od szybkości ślizgania się  $\dot{L}_j$  i długości konturowych  $L_j$



i nie można jej zredukować do liniowych zależności złożonych w równaniach (31). To samo można powiedzieć o innej charakterystyce kinematycznej,  $\dot{\mathbf{I}}$ . W konsekwencji tego nie można ogólnie wykazać, że liniowa transformacja współrzędnych pozwoli na sprawdzenie równania ciągłości do postaci «normalnej». Nie jest jednak wykluczone, że pewne szczególne lub asymptotyczne przypadki układów splątanych będą dopuszczały możliwość zastosowania metody współrzędnych normalnych.

### 6. Teoria molekularna i liniowość własności lepkosprężystych

Dobrze wiadomo, że ściśle liniowe własności lepkosprężyste układów polimerowych (stałe widma czasów relaksacji, lepkość newtonowska, itp.) ograniczają się do małych deformacji i/lub szybkości deformacji. Przy dużych deformacjach pojawiają się własności nieliniowe (lepkość nienewtonowska, naprężenia normalne w przepływach ścinających). Z molekularnego punktu widzenia można wyróżnić dwa różne źródła nieliniowej lepkosprężystości.

Pierwsze źródło związane jest z nieliniową kinematyką deformacji, która daje prędkości węzłów  $\dot{\mathbf{h}}$  i/lub szybkości ślizgania się  $\dot{\mathbf{I}}$  jako nieliniowe funkcje zmiennych konfiguracyjnych  $\mathbf{h}$  i  $\mathbf{l}$ . Tego rodzaju nieliniowość ma miejsce, gdy uwzględnia się np. niegaussowską statystykę konformacji, lepkość wewnętrzną łańcuchów polimeru lub tarcie kontaktowe w układzie splątanych łańcuchów [równanie (25)]. Nieliniowa kinematyka nie wpływa jednak na liniowość zależności czasowych i widma czasów relaksacji nie tracą sensu fizycznego.

Drugie źródło nieliniowego zachowania się związane jest z typem równania ciągłości [równania (26), (26') i (27)]. Jeśli równanie ciągłości, które wyznacza funkcję rozkładu  $\Psi$  lub  $\Psi^*$ , i w konsekwencji również wszystkie zależne od konfiguracji własności fizyczne, jest liniowe względem funkcji  $\Psi$  lub  $\Psi^*$ , pierwszego rzędu względem czasu oraz rozdzielne na funkcję czasu i funkcję zmiennych konfiguracyjnych, rozwiązanie można przedstawić jako szereg funkcji wykładniczych:

$$(34) \quad \Psi^*(\mathbf{h}, \mathbf{l}, t) = \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_i(\mathbf{h}, \mathbf{l}) \exp(-\lambda_i t),$$

gdzie wartości własne  $\lambda_i$  wyznaczają widma czasów relaksacji.

Równanie (26) dla rozcieńczonych roztworów i sieci permanentnych jest liniowym równaniem parabolicznym, które spełnia wszystkie powyższe warunki. Widma czasów relaksacji, tzn. wartości własne w układzie znajdującym się w spoczynku ( $\mathbf{a} = 0$ ), wynikają bezpośrednio z normalizacji współrzędnych.

W układach z nieznikającym wyrazem kinetycznym sytuacja jest bardziej skomplikowana. Powstawanie lub dysocjacja (rozplątywanie) węzłów sieci jest procesem kooperatywnym, obejmującym dwie różne makrocząsteczki i cztery łańcuchy sieci. Zmiany jakie wnoszą do układu utworzenie lub dysocjacja jednego wiązania dotyczą równocześnie dwu makrocząsteczek i zależą od konfiguracji dwu różnych makrocząsteczek. W wyniku tego wyraz kinetyczny zawiera spłoty całkowe funkcji rozkładu  $\Psi$  lub  $\Psi^*$  [23]:

$$(35) \quad \dot{\Psi}_{k1n}(\mathbf{h}, \mathbf{l}) = \sum_{k=1}^q \int \int F_k(\mathbf{h}, \mathbf{l}, \tilde{\mathbf{h}}, \tilde{\mathbf{l}}) \Psi(\tilde{\mathbf{h}}, \tilde{\mathbf{l}}) \Psi(\mathbf{h} + \tilde{\mathbf{h}}, \mathbf{l} + \tilde{\mathbf{l}}) d\tilde{\mathbf{h}} d\tilde{\mathbf{l}},$$

gdzie  $F_k$  oznacza czynniki szybkości, tzn. zależne od konfiguracji częstości tworzenia się lub dysocjacji węzłów, a sumowanie rozciąga się na  $q$  możliwych w danym układzie procesów tworzenia i dysocjacji. Kooperatywna natura procesów rozpadu i tworzenia się węzłów w sieciach została zauważona wiele lat temu przez SCOTTA i STEINA [27], którzy nie rozwiązywali równania ciągłości zawierającego spłaty całkowe, lecz założyli określoną postać funkcji rozkładu i wyliczyli czynnik kinetyczny drogą prostego całkowania. Z drugiej strony YAMAMOTO [7] i LODGE [8] w swojej teorii «czasowych» sieci z węzłami zlokalizowanymi przyjęli w sposób dowolny, że czynnik kinetyczny  $\dot{\Psi}_{kin}$  ma postać

$$(36) \quad \dot{\Psi}_{kin}(\mathbf{h}, \mathbf{l}) = G(\mathbf{h}, \mathbf{l}) - \Psi(\mathbf{h}, \mathbf{l}) \cdot \beta(\mathbf{h}, \mathbf{l}),$$

pomijając przy tym kooperatywną naturę procesów kinetycznych. Nawet przy założeniu tak prostej formy wyrazu kinetycznego równanie ciągłości (równanie 26') nie spełnia warunków liniowości i jego rozwiązanie nie może być przedstawione szeregiem funkcji wykładniczych jak w równaniu (34). Jedynie gdy współczynnik  $\beta$  reprezentujący szybkość dysocjacji przyjmie się jako stała, drugi moment funkcji rozkładu (średni iloczyn tensorowy  $\langle \mathbf{h}\mathbf{h}^T \rangle$  charakteryzujący tensor naprężeń w układzie) wykazuje liniową zależność czasową i widmo czasów relaksacji sprowadza się do pojedynczej wartości  $\tau = 1/\beta$  (por. [21]).

Jeżeli przyjąć, że prawdopodobieństwo dysocjacji  $\beta$  z prostego równania (36) jest zależne od konfiguracji, albo jeśli założyć kooperatywny charakter procesów kinetycznych [równanie (35)], równania ciągłości (26') i (27) stają się nieliniowe względem funkcji rozkładu. YAMAMOTO [7] uzyskał rozwiązanie takiego równania dla sieci «czasowych» otrzymując nieliniowe zależności czasowe na funkcję rozkładu  $\Psi$ .

Pojęcie widm czasów relaksacji pochodzi z liniowej teorii lepkosprężystości i jest ściśle zdefiniowane jedynie dla układów liniowych. Z dyskusji powyższych przykładów widać, że teorie molekularne niekoniecznie dają liniowe zależności lepkosprężyste i że dla pewnych układów molekularnych, jak sieci splątań, sieci «czasowe» ze zmienną szybkością dysocjacji itp. w ogóle nie można takich widm określić.

## 7. Wnioski

W pracy wykazano, że układy sieciowe powszechnie uważane za właściwe modele molekularne skondensowanych układów polimerowych (stężonych roztworów, stopów, polimerów w stanie stałym) różnią się kinematyką i dynamiką deformacji od rozcieńczonych roztworów złożonych z izolowanych makrocząsteczek. Te zasadnicze różnice powodują, że nie można skonstruować konsekwentnej teorii molekularnej skondensowanych układów w postaci rozszerzenia teorii rozcieńczonych roztworów. Rozszerzenia znanych teorii Rouse'a-Zimma oparte na modyfikacji tzw. «macierzy ruchliwości» [14–16] są błędne dla wszelkich układów sieciowych. Macierze ruchliwości, tzn. liniowe transformacje położeń na prędkości są dla układów sieciowych niewyznaczalne, ponieważ równanie bilansu sił [równania (18') i (18'')] zawiera charakterystyki, których nie można wyrazić przez konfigurację pojedynczej makrocząsteczki.

Z rozważań termodynamicznych, które będą przedmiotem osobnej publikacji [19] wynika, że najbardziej prawdopodobne przemieszczenia poszczególnych punktów makro-

cząstek w układach sieciowych ze zlokalizowanymi węzłami są afiniczne, jeśli łańcuchy opisuje się statystyką Gaussa (w zakresie małych deformacji) i gdy lepkość wewnętrzną łańcuchów można pominąć. W konsekwencji, rozproszenie energii na skutek tarcia w kontaktach polimer-polimer i polimer-rozpuszczalnik znika. W sieciach «czasowych» z węzłami zdolnymi do dysocjacji i odtwarzania się rozproszenie energii może być spowodowane procesami kinetycznymi, natomiast w sieciach trwałych w gaussowskim zakresie deformacji nie występują efekty lepkosprężyste. Występującej w rzeczywistości pewnej lepko-sprężystości w trwałych sieciach wulkanizowanych kauczuków nie można zatem tłumaczyć mechanizmami dyfuzyjnymi jak to robiono w niektórych pracach [11, 17]. Należałoby natomiast szukać innych mechanizmów molekularnych, odpowiedzialnych za rozproszenie energii w takich układach. Jednym z takich mechanizmów jest ślizganie się łańcuchów w splątaniach.

Kinematyki sieci splątań nie można opisać w kategoriach samych tylko położeń i prędkości węzłów. Konieczne jest wprowadzenie dodatkowego zbioru zmiennych konfiguracyjnych związanych z odległościami splątań mierzonymi wzdłuż konturów makrocząstek (*długości konturowe*). Odpowiednie charakterystyki kinematyczne nazwalibyśmy *szybkosciami ślizgania się* łańcuchów. Teorie sieci splątań, które pomijają ślizganie się łańcuchów, nie opisują w rzeczywistości układów splątań.

Spośród dyskutowanych w tej pracy modeli molekularnych skondensowanych układów polimerowych (sieci permanentne, sieci «czasowe» ze zlokalizowanymi węzłami, sieci splątań) tylko ostatni model może wytłumaczyć silną zależność własności mechanicznych od ciężaru cząsteczkowego pierwotnych, nieusieciowanych makrocząstek. Pokazano, że teoria sieci splątań wykazuje zasadnicze różnice w stosunku do teorii rozcieńczonych roztworów lub sieci z węzłami zlokalizowanymi i przewiduje w ogólnym przypadku nieliniowe własności lepkosprężyste.

#### Literatura cytowana w tekście

1. P. E. ROUSE, J. Chem. Phys., **21**, (1953), 1272.
2. B. H. ZIMM, *ibid.*, **24**, (1956), 269.
3. E. GUTH i H. MARK, Monatsh. Chem., **65**, (1934), 93.
4. W. KUHN, Kolloid Z., **68**, (1934), 2, *ibid.*, **76**, (1936), 258.
5. P. J. FLORY i J. REHNER, J. Chem. Phys., **11**, (1943), 512.
6. M. S. GREEN i A. V. TOBOLSKY, *ibid.*, **14**, (1946), 80.
7. M. YAMAMOTO, J. Phys. Soc. Japan, **11**, (1956), 413; *ibid.*, **12**, (1957), 1148; *ibid.*, **13**, (1958), 1200.
8. A. S. LODGE, Trans. Faraday Soc., **52**, (1956), 120.
9. J. D. FERRY, R. E. LANDEL i M. L. WILLIAMS, J. Appl. Phys., **26**, (1955), 359 por. również: J. D. FERRY, *Viscoelasticity of Polymers*, John Wiley, New York 1970 (wyd. polskie, WNT, 1965).
10. F. BUECHE, J. Chem. Phys., **20**, (1952), 1959.
11. M. MOONEY, J. Polymer Sci., **34**, (1959), 599.
12. F. BUECHE, J. Chem. Phys., **25**, (1956), 599.
13. F. BUECHE, *ibid.*, **22**, (1954), 1570.
14. J. A. DUISER i A. J. STAVERMAN, w «Physics of Non-Crystalline Solids», s. 376, North Holland Publ. Co., Amsterdam 1965; J. A. DUISER, *Thesis*, Leiden 1965.
15. A. J. CHÖMPFF, *Thesis*, Delft 1965; A. J. CHÖMPFF i J. A. DUISER, J. Chem. Phys., **45**, (1966), 1505.
16. H. C. BOOLJ i A. J. STAVERMAN, IUPAC Symposium on Macromolecules, Leiden 1970, Preprints, s. 255.

17. M. ILAVSKÝ, J. HASA i I. HAVLIČEK, *J. Polymer Sci., A-2*, **10**, (1972), 1775.
18. R. TAKSERMAN-KROZER i A. ZIABICKI, *ibid.*, A-2, **8**, (1970), 321.
19. A. ZIABICKI i T. ZAMBRZYCKI, (w przygotowaniu)
20. W. KUHN i H. KUHN, *Helv. Chim. Acta*, **26**, (1943); 1394; *ibid.*, **28**, (1945), 1533.
21. A. S. LODGE, *Proc. V-th Int. Congress on Rheology*, Kyoto 1968. University of Tokyo Press, 1970.
22. A. ZIABICKI, *Macromolecules*, (zgi. do druku).
23. A. ZIABICKI, *Mech. Teoret. Stos.*, **9**, (1971), 401.
24. A. ZIABICKI i R. TAKSERMAN-KROZER, *J. Polymer Sci., A-2*, **7**, (1969), 2005.
25. G. MARUCCI, G. TITOMANLIO i G. C. SARTI, *VI-th Int. Congress on Rheology*, Lyon 1972.
26. A. S. LODGE, *Rheol. Acta.*, **7**, (1968), 379.
27. K. W. SCOTT i R. S. STEIN, *J. Chem. Phys.*, **21**, (1953), 1281.

## Р е з ю м е

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ ПОЛИМЕРОВ.  
КРИТИКА РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТЕОРИЙ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ  
НА СЕТОЧНЫЕ СИСТЕМЫ

Проведён анализ молекулярных теорий конденсированных систем полимеров (концентрированные растворы, расплавы, твёрдые полимеры). Показано, что кинематика и динамика макромолекул в сеточных системах, рассматриваемых в литературе как наиболее правильные модели конденсированных систем, совершенно отличаются от соответствующих характеристик макромолекул в разбавленных растворах. Поэтому молекулярные теории конденсированных систем нельзя получить путём простого распространения на них теории разбавленных растворов, например, теории Рауза или Цимма. Матрицы подвижности в сеточных системах, определяющие вязкоупругое поведение разбавленных растворов полимеров, неопределимы, поэтому сеточные теории, основанные на модификациях таких матриц, неправильны в самых своих началах. Показано также, что вязкоупругие свойства сеток с локализованными узлами (перманентные или „временные“ сетки) не могут быть истолкованы при помощи механизмов диффузии или контактного трения, так как перемещение всех структурных элементов такой системы является в приближении аффинным, и разница скоростей, отвечающая за контактное трение, стремится к нулю. Обсуждаются некоторые другие молекулярные механизмы, которые могли бы объяснить вязкоупругое поведение сеток. Доказано, что теория систем с переплетениями не может быть сформулирована в категориях положений и скоростей узлов, как это делается в случаях изолированных макромолекул и сеток с локализованными узлами. Полная характеристика конфигураций в системах с переплетениями нуждается в определении, наряду с расположениями узлов в евклидовом пространстве, расстояний, измеряемых вдоль контура макромолекулы. Исследованы следствия такой формулировки с точки зрения вязкоупругих свойств сеток с переплетениями.

## S u m m a r y

MOLECULAR MODELS OF CONDENSED POLYMER SYSTEMS. CRITICISM OF THE  
EXTENSIONS OF DILUTE SOLUTION THEORY ONTO NETWORK SYSTEMS

Molecular theories of condensed polymer systems (concentrated solutions, melts, bulk polymers) have been analyzed and discussed. It has been shown that kinematics and dynamics of macromolecules in network systems (commonly recognized as appropriate models of condensed systems) are entirely different from those for isolated macromolecules in dilute solutions. Consequently, molecular theories of condensed systems can not be obtained by simple extension of dilute solution theory (e.g. the theory of Rouse or Zimm). In network systems the mobility matrices (which control viscoelastic behavior of dilute solutions) are indeterminate and network theories based on the modification of mobility matrices are incorrect in

principle. It has been shown that viscoelastic behavior of networks with localized junctions (temporary or permanent) cannot be explained by diffusion or contact friction mechanisms because the displacement of all structural elements in the systems is, in the first approximation, affine, and the corresponding velocity difference in polymer-polymer or polymer-solvent contacts is zero. Several other mechanisms which can be responsible for viscoelasticity of networks have been discussed. It has been shown that the theory of entanglement systems can not be formulated in terms of junction positions and junction velocities alone as it had been done for isolated macromolecules and networks with localized junctions. Complete characterization of configurations in entangled systems requires (in addition to junction positions in Euclidean space) the introduction of additional variables — distances measured along the contour of macromolecular chains. Some consequences of such a formulation for viscoelastic behavior of entanglement networks have been discussed.

POLSKA AKADEMIA NAUK  
INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI

*Praca została złożona w Redakcji dnia 21 sierpnia 1973 r.*

---