

基于模糊约束法的聚合物活结网模型*

陈晓红

(北京大学力学系 北京 100871)

摘 要 作者基于模糊约束法^[1~2]对聚合物提出了一种活结网模型,引入约束张量和隶属函数来定量表征分子链间的局部集中缠结,并选取随机四面体活结体胞作为网络结构的平均代表单元,利用模糊概率论和统计力学得到了形变自由能表达式.结果可退化为 Ball-Edwards 滑结网模型给出的公式.

关键词 聚合物活结网模型,模糊约束法,缠结,统计力学,形变自由能

大多数经典分子网理论都忽略了分子间的相互作用,假设分子链不占有体积,可以彼此横切并且无分子间作用力,这些假设是与实际情况不相符合的.真实分子链是相互聚集在一起的,因此位阻(steric hindrance)效应和内聚力(cohesive force)的作用是很大的,分子链的运动是相互耦合的.高分子聚集态的研究是深入了解聚合物物理-力学性能的基础^[3],而分子间的相互作用对聚集态结构和本体物理性质有显著影响,是建立正确微观模型必不可少的因素.现有几种模型通过缠结效应计及了分子链间的相互作用. Doi 和 Edwards^[4]在他们连续发表的三篇文章中提出了滑结网模型(slip-link network model),用滑结来模拟分子链间的限制作用,滑结是一些小环,分子链可以从其中自由穿过, Ball 等^[5,6]给出了滑结网的形变自由能表达式,然而滑结仅代表一种拓扑约束,未计及内聚力的影响. Thirion 和 Weil^[7]把由 Ball-Edwards 滑结网模型导出的应力-应变关系式与 Ogden 对硫化橡胶实验数据的唯象处理进行了对比,从而表明计及缠结效应的统计理论可以与实验结果符合得更好. Flory 和 Erman^[8,9]提出了局部约束模型(local constraint model),把分子链间的限制作用看成是减少结点自由度的局部约束,得到了形变自由能表达式. 最近 Qian^[10]提出了一种凝聚缠结概念(cohesional entanglements). 本文用模糊约束法来研究分子链间的缠结作用^[11],把缠结看成由内聚力和位阻联合作用引起的一种限制分子链运动的模糊约束,在文[11]讨论了平均化缠结情形,提出了活结网模型(slipknot network model)用活结(slipknot)来代表分子链间的局部集中的凝聚缠结,引入约束张量和隶属函数对这种局部集中限制作用进行定量表征. 为了便于统计处理,选取随机四面体活结体胞作为活结网络结构的基本独立形变单元,把活结网看成由随机四面体活结体胞构成的系综,利用模糊概率论和统计力学导出了形变自由能表达式,它可退化为 Ball-Edwards 等由滑结网模型给出的公式.

* 1994-06-17 收稿;1994-12-31 修稿;国家自然科学基金资助项目

1 活结约束的定量表征——约束张量与隶属函数的引入

相互聚集在一起的分子链间既存在内聚力也存在位阻约束,从而它们的相对运动因这两种因素的共同影响而受到一定限制.本文用活结来模拟这种限制作用,它可看成是一种模糊约束,约束区不存在清晰的边界,如图1所示.用 R 代表一条分子链中受活结约束点的位置向量, $\bar{R}$ 代表其瞬态平衡位置.由全体 R 组成的集合记为 W ,由全体 $\bar{R}$ 组成的集合记为 $\bar{W}$.在活结约束下,集合 W 和 $\bar{W}$ 之间存在模糊关系 B ,它是直积 $W \times \bar{W} = \{(R, \bar{R}) | R \in W, \bar{R} \in \bar{W}\}$ 中的模糊集合. $\mu_B: W \times \bar{W} \rightarrow [0, 1]$ 为从 $W \times \bar{W}$ 到区间 $[0, 1]$ 内的映射,它把 B 所具有的模糊性定量化表征出来,被称为 B 的隶属函数. μ_B 的具体函数形式依赖于聚合物种类以及网络结构等因素.由于聚合物网络信息不完全, B 可看成同时含有模糊性和未确知性的灰关系.

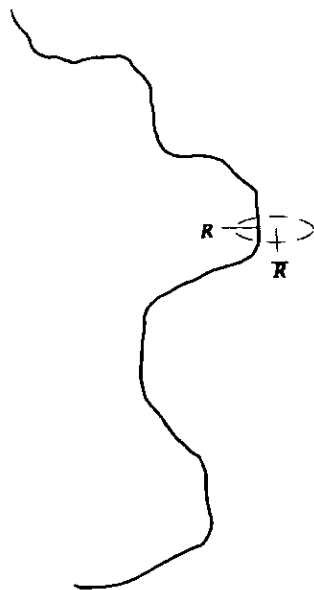


Fig. 1 A chain subject to the slipknot constraint

本文引入约束张量 $\underline{\Omega}$ 来刻画活结约束程度,选取如下形式的隶属函数对模糊关系 B 进行定量表征:

$$\mu_B = \exp\{- (R - \bar{R})^T \cdot \underline{\Omega}^2 \cdot (R - \bar{R})\} \quad (1)$$

其中约束张量 $\underline{\Omega}$ 为依赖于聚合物种类和网络结构的半正定张量.

2 活结网的形变自由能表达式

Flory 等^[12,13]曾把四面体胞作为交联网络结构的平均代表单元,为了便于统计处理,本文选取随机四面体活结胞作为活结网络结构的平均代表单元,如图2所示.

两条分子链段的端部为位于四面体顶点 $\bar{R}_j$ 处的交联点,两条分子链段在 R_5 和 R_6 处受到活结约束,活结代表分子链间存在的局部集中缠结,由式(1)可得图2所示活结约束的隶属函数的表达式为:

$$\mu = \exp\{- [(R_5 - \bar{R})^T \cdot \underline{\Omega}^2 \cdot (R_5 - \bar{R}) + (R_6 - \bar{R})^T \cdot \underline{\Omega}^2 \cdot (R_6 - \bar{R})]\} \quad (2)$$

将瞬态平衡位置 $\bar{R}$ 取为 R_5 和 R_6 的质心,即 $\bar{R} = (R_5 + R_6)/2$,从而由式(2)可得:

$$\mu = \exp\left\{- \frac{1}{2} (R_5 - R_6)^T \cdot \underline{\Omega}^2 \cdot (R_5 - R_6)\right\} \quad (3)$$

$\underline{\Omega}$ 的三个主轴方向 e_1, e_2, e_3 , 三个主轴分量为 $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$. 在主轴坐标系 $\{e_i, i=1, 2, 3\}$ 中,式(3)可写成如下分量形式:

$$\mu = \exp\left\{- \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} \Omega_i^2 (R_{5i} - R_{6i})^2\right\} \quad (4)$$

相对向量 $(R_5 - R_6)$ 在 i 方向上分量的均方值为:

$$b_i^2 = \frac{\int (R_{5i} - R_{6i})^2 \mu d(R_5 - R_6)}{\int \mu d(R_5 - R_6)} = \frac{1}{\Omega_i^2} \quad (5)$$

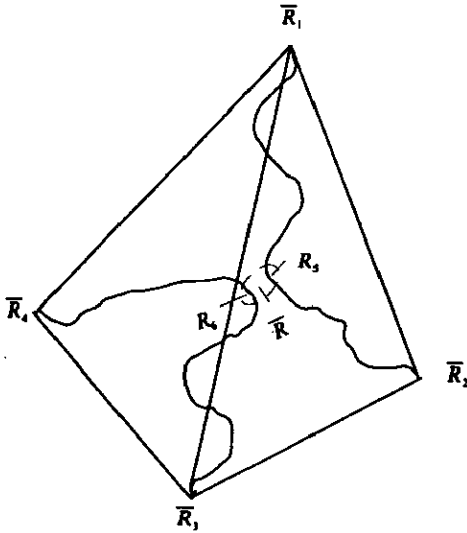


Fig. 2 Random tetrahedral slipknot cell model

b_i 刻划了约束区的平均尺寸, 由式(5)可知, b_i 与 Ω_i 成反比. 由于活结约束是因分子链间的相互作用引起的, 在形变作用下分子链间的相对位形会发生改变, 致使约束区的平均尺寸也发生改变, 从而活结约束程度依赖于形变, 约束张量 $\underline{\Omega}$ 是伸长张量 $\underline{V}$ 的函数. 一般地说, 活结约束程度随伸长比的增加而减弱, 本文假定 $\underline{\Omega}$ 与 $\underline{V}$ 共主轴, 且主轴分量 Ω_i 是主伸长比 Λ_i 的减函数. 在约束区平均尺寸作仿射变形条件下, 由式(5)可知 Ω_i 与 Λ_i 成反比.

为了推导方便起见, 假定 R_5 与 $\bar{R}_1, \bar{R}_2$ 以及 R_6 与 $\bar{R}_3, \bar{R}_4$ 间的分子链段具有相同的链长 L 和无规行走步长 l . 随机四面体活结细胞作为独立形变单元, 令 $\bar{R}_0 = \sum_{j=1}^4 \bar{R}_j / 4$ 代表

随机四面体活结细胞的质心, $\bar{R}_j - \bar{R}_0$ 代表网络的平均尺寸随宏观变形体作仿射形变. 令 $\beta^2 = 3/2lL$, 利用模糊概率论和统计力学可得到配分函数 Z 的表达式如下:

$$Z(\bar{R}_j, \underline{\Omega}, \beta^2) = \int \mu(\beta^2/\pi)^6 \exp \left\{ - \sum_{i=1}^3 \beta^2 [(R_{5i} - \bar{R}_{1i})^2 + (R_{5i} - \bar{R}_{2i})^2 + (R_{6i} - \bar{R}_{3i})^2 + (R_{6i} - \bar{R}_{4i})^2] \right\} dR_5 dR_6 \quad (6)$$

将隶属函数的表达式(5)代入上式并积分可得:

$$Z(\bar{R}_j, \underline{\Omega}, \beta^2) = \left(\frac{\beta^2}{\pi} \right)^6 \left(\frac{\pi}{2\beta^2} \right)^{3/2} \left(\prod_{i=1}^3 \frac{\pi}{2\beta^2 + \Omega_i^2} \right)^{1/2} \exp \left\{ - \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^4 \frac{\beta^2 \Omega_i^2}{2\beta^2 + \Omega_i^2} \times (\bar{R}_{ji} - \bar{R}_{0i})^2 \right\} \exp \left\{ - \sum_{i=1}^3 \frac{\beta^4}{2\beta^2 + \Omega_i^2} [(\bar{R}_{1i} - \bar{R}_{2i})^2 + (\bar{R}_{3i} - \bar{R}_{4i})^2] \right\} \quad (7)$$

利用仿射变形假定有 $\bar{R}_{ji} = \Lambda_i \bar{R}_{ji}^0$, 上标 '0' 代表未变形状态. 配分函数 Z 与随机四面体活结细胞的形变自由能 F^* 间存在如下关系式:

$$F^* = -k_B T \ln \frac{Z(\bar{R}_j, \underline{\Omega}, \beta^2)}{Z(\bar{R}_j^0, \underline{\Omega}_0, \beta_0^2)} f(\bar{R}_j^0, \underline{\Omega}_0, \beta_0^2) \prod_{j=1}^4 d\bar{R}_j^0 \quad (8)$$

其中 k_B 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, f 代表加工过程中形成的网络结构分布. 将式(7)代入式(8)可得到形变自由能的表达式如下:

$$F^* = -k_B T \sum_{i=1}^3 \left[\frac{1}{2} \ln \frac{2\beta^2 + \Omega_i^2}{2\beta^2} + \frac{4\Lambda_i^2 \beta^2 \Omega_i^2}{2\beta^2 + \Omega_i^2} \bar{r}_i^2 + \frac{2\Lambda_i^2 \beta^4}{2\beta^2 + \Omega_i^2} \bar{r}_{1i}^2 - \ln \beta^2 \right] \quad (9)$$

其中 $\Omega_i/\Omega_{0i}^2 = h(\Lambda_i)$, $h(\Lambda_i)$ 为 Λ_i 的减函数, $\bar{r}_i^2 = \langle \sum_{j=1}^4 (\bar{R}_{ji}^0 - \bar{R}_{0i}^0)^2 / 4 \rangle$, $\bar{r}_{1i}^2 = \langle [(\bar{R}_{1i}^0 - \bar{R}_{2i}^0)^2 + \bar{R}_{3i}^0 - \bar{R}_{4i}^0]^2 / 2 \rangle$, $\langle \dots \rangle$ 代表系综平均值. 对于正则系综有 $f(\bar{R}_j^0, \Omega_0, \beta_0^2) = \zeta Z(\bar{R}_j^0, \Omega_0, \beta_0^2)$, ζ 为归一化因子, 从而可得 $4 \bar{r}_i^2 = [(2\beta_0^2 + \Omega_{0i}^2)/2\beta_0^2\Omega_{0i}^2 + 1/\beta_0^2]$, $2 \bar{r}_{1i}^2 = 2/\beta_0^2$. 代入式(9)可得:

$$F^* = k_B T \sum_{i=1}^3 \left[\frac{1}{2} \ln \frac{2\beta^2 + \Omega_i^2}{2\beta^2} + \frac{\Lambda_i^2 \beta^2 \Omega_i^2 (2\beta_0^2 + \Omega_{0i}^2)}{2(2\beta^2 + \Omega_i^2) \beta_0^2 \Omega_{0i}^2} + \frac{\Lambda_i^2 \beta^2}{\beta_0^2} - \ln \beta^2 \right] \quad (10)$$

当不存在活结约束时, 随机四面体活结胞退化两条分子链段, 形变自由能 F^{**} 为:

$$F^{**} = k_B T \sum_{i=1}^3 \left[\frac{\Lambda_i^2 \beta^2}{\beta_0^2} - \ln \beta^2 \right] \quad (11)$$

由式(10)–(11)可得一个由两条分子链形成的活结对形变自由能的贡献为:

$$F_\delta = F^* - F^{**} = \frac{1}{2} k_B T \sum_{i=1}^3 \left[\ln \frac{2\beta^2 + \Omega_i^2}{2\beta^2} + \frac{\Lambda_i^2 \beta^2 \Omega_i^2 (2\beta_0^2 + \Omega_{0i}^2)}{(2\beta^2 + \Omega_i^2) \beta_0^2 \Omega_{0i}^2} \right] \quad (12)$$

引入无量纲结构参量 $\eta_i = 2\beta_0^2/\Omega_{0i}^2$, 考虑分子链的有限伸长性取 $\beta^2/\beta_0^2 = (1 - \alpha^2)/(1 - \alpha^2 \Lambda^2)$, $\Lambda^2 = \sum_{i=1}^3 \Lambda_i^2/3$, α^2 为常数, $0 \leq \alpha^2 < 1$, 并取 $\Omega_i/\Omega_{0i} = 1/\Lambda_i$, 代入式(12)可得:

$$F_\delta = \frac{1}{2} k_B T \sum_{i=1}^3 \left[\ln \frac{1 - \alpha^2 \Lambda^2 + (1 - \alpha^2) \eta_i \Lambda_i^2}{(1 - \alpha^2) \eta_i \Lambda_i^2} + \frac{\Lambda_i^2 (1 + \eta_i) (1 - \alpha^2)}{1 - \alpha^2 \Lambda^2 + (1 - \alpha^2) \eta_i \Lambda_i^2} \right] \quad (13)$$

当 $\eta_i \rightarrow \infty$ 时, 活结消失; 当 $\eta_i \rightarrow 0$ 时, 活结成为激活交联点. 一个激活交联点对形变自由能的贡献为:

$$F_c = \frac{1}{2} k_B T \sum_{i=1}^3 \left[\ln \frac{1 - \alpha^2 \Lambda^2}{(1 - \alpha^2) \Lambda_i^2} + \frac{\Lambda_i^2 (1 - \alpha^2)}{1 - \alpha^2 \Lambda^2} \right] \quad (14)$$

从而由式(13)–(14)可得聚合物网形变自由能 F 的表达式为:

$$F = \frac{1}{2} N_s k_B T \sum_{i=1}^3 \left[\ln \frac{1 - \alpha^2 \Lambda^2 + (1 - \alpha^2) \eta_i \Lambda_i^2}{(1 - \alpha^2) \eta_i \Lambda_i^2} + \frac{\Lambda_i^2 + (1 + \eta_i) (1 - \alpha^2)}{1 - \alpha^2 \Lambda^2 + (1 - \alpha^2) \eta_i \Lambda_i^2} \right] + \frac{1}{2} N_a k_B T \sum_{i=1}^3 \left[\ln \frac{1 - \alpha^2 \Lambda^2}{(1 - \alpha^2) \Lambda_i^2} + \frac{\Lambda_i^2 (1 - \alpha^2)}{1 - \alpha^2 \Lambda^2} \right] \quad (15)$$

其中 N_s 为单位体积内的活结数, N_a 为单位体积内的激活交联点数. 式(15)体现了缠结和交联这两种作用对形变自由能的贡献.

在聚合物网为初始各向同性条件下有 $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = \eta$, 在不可压缩条件下, 有 $\Lambda_1 \Lambda_2 \Lambda_3 = 1$, 当 $\alpha^2 = 0$ 时式(13)可退化为 Ball-Edwards 滑结网模型的结果^[5], 式(15)与 Edwards 等考虑分子链的有限伸长性给出的结果形式相似^[6].

以上讨论的活结是由两条分子链形成的, 一般来说, 活结可以由 f 条分子链形成, 本文方法也同样适用, 经过类似推导可得一个由 f 条分子链形成的活结对形变自由能的贡献为:

$$F_s = \frac{f-1}{2} k_B T \sum_{i=1}^3 \left[\ln \frac{1 - \alpha^2 \Lambda^2 + (1 - \alpha^2) \eta_i \Lambda_i^2}{(1 - \alpha^2) \eta_i \Lambda_i^2} + \frac{\Lambda_i^2 (1 + \eta_i) (1 - \alpha^2)}{1 - \alpha^2 \Lambda^2 + (1 - \alpha^2) \eta_i \Lambda_i^2} \right]$$

由于非晶态结构相当复杂,人们对它的研究比较困难,特别是对缠结的认识还不充分,尚且存在着某些未完全确知的因素,故缠结可以看作是同时含有模糊性和未确知性的灰关系^[11],这些还有待于进一步研究.

致谢 对王仁教授的指导和建议、对钱人元教授的审阅谨致谢意.

REFERENCE

- 1 Duboise D, Prade H. *Fuzzy Sets and Systems: Theory and Applications*, Academic Press, New York; 1980
- 2 Klir G J, Folger T A. *Fuzzy Sets, Uncertainty, and Information*, Prentice Hall, New Jersey 1988
- 3 Qian Renyuan (钱人元). *Special Topics in Polymer Chemistry & Physics — Some Basic Problems in the Polymer Molecular Aggregation States* (高分子化学与物理学专论——高分子聚集态的几个基本问题), Zhongshan Press, 1984, 139~152
- 4 Doi M, Edwards S F. *J Chem Soc. Faraday Trans*, 1978, 74:1789, 1802, 1818
- 5 Ball R C, Doi M, Edwards S F, et al. *Polymer*, 1981, 22:1010~1018
- 6 Edwards S F, Vilgis Th. *Polymer*, 1986, 27:483~492
- 7 Thirion P, Weil T. *Polymer*, 1984, 25:609~614
- 8 Flory P J. *J Chem Phys*, 1977, 66:5720~5729
- 9 Flory P J, Erman B. *Macromolecules*, 1982, 15:800~806
- 10 Qian R Y, Wu L H, Shen D Y, et al. *Macromolecules*, 1993, 26:2950
- 11 Chen Xiaohong (陈晓红). *Science in China (中国科学)*, 1995, 25(5), 505~513
- 12 Flory P J, Rehner J. *J Chem Phys*, 1943, 11:512~526
- 13 Grassley W W. *Macromolecules*, 1975, 8:186~190, 865~868

SLIPKNOT POLYMER NETWORK MODEL BASED UPON THE FUZZY CONSTRAINT METHOD

CHEN Xiaohong

(*Department of Mechanics, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract A slipknot polymer network model based upon the fuzzy constraint method is put forward in this paper. The local concentrated entanglement effects are quantitatively manifested by introducing the constraint tensor and membership function, and a random tetrahedral slipknot cell is chosen as the average representative unit of the network structure. By making use of the theory of fuzzy probability and statistical mechanics, the expression for the free energy of deformation is obtained, which can be simplified to the formula given by Ball-Edwards' slipknot network model.

Key words Slipknot polymer network model, The fuzzy constraint method, Entanglement, Statistical mechanics, Free energy of deformation