ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVII 1985 № 12

УДК 541.64 : 539.3

ДЕФОРМАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РЕЛАКСАЦИОННЫХ МОДУЛЕЙ ПОЛИМЕРНОЙ СЕТКИ В ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЕ В МОДЕЛИ, УЧИТЫВАЮЩЕЙ ВЗАИМНУЮ НЕПРОНИЦАЕМОСТЬ ЦЕПЕЙ

Бородин И. П.

Методом временных корреляционных функций диссипативного потока импульса вычислены релаксационные модули сетки в переходной зоне. Для описания микроброуновского движения полимерной цепи в сетке принята модель гауссовых субцепей, в которой положения равновесия шариков полагаются смещенными вследствие взаимной непроницаемости цепей. Взаимная непроницаемость цепей приводит в низкочастотном конце переходной зоны к деформационной зависимости релаксационных модулей полимерной сетки. Степень этой зависимости уменьшается с увеличением плотности сшивания.

Вязкоупругие свойства эластомеров могут изменяться при их деформации [1—3]. Поскольку в процессе эксплуатации резиновые изделия, как правило, подвергаются конечным деформациям, наряду с изучением изменения их свойств со временем (частотой) и температурой практический интерес представляют также исследования деформационной зависимости их вязкоупругих свойств.

В работе [4] была рассмотрена модель стабильной сетки гауссовых цепей и было показано, что релаксационные модули одинаковы в деформированном и недеформированном состояниях. Для модели стабильной сетки бестелесных негауссовых цепей, согласно результатам, полученным в работах [5, 6], релаксационные модули в переходной зоне увеличиваются деформацией. Область применимости результата работы [4] не ограничивается переходной зоной (в отличие от работ [5, 6]). Таким образом, согласно моделям сетки бестелесных цепей, релаксационные модули должны возрастать лишь в области деформаций, где сказывается конечная растяжимость цепей. В настоящей работе рассматривается задача об изменении вязкоупругих свойств эластомеров при конечных деформациях в переходной зоне с учетом взаимной непроницаемости цепей, которую моделируют зацеплениями, трубкой и т. д.

При наличии зацеплений в микроброуновском движении цепи, ответственном за релаксационные процессы в переходной зоне, можно выделить два масштаба времени [7, 8]: один из них τ_A определяется количеством сегментов между точками зацеплений, второй τ_B — количеством сегментов в цепи. Если количество зацеплений в цепи достаточно велико, так что времена τ_A и τ_B заметно различаются, процессы, связанные с этими характерными временами, можно считать разделенными во времени. Движение при $t \leqslant \tau_A$ не испытывает влияния зацеплений, тогда как их влияние при $\tau_A \leqslant t \leqslant \tau_B$ должно иметь существенное значение. В еще большем длинновременном диапазоне $t > \tau_B$ могут иметь место флуктуации зацеплений, рептации свисающих концов цепей и др. Здесь ограничиваемся временным интервалом $\tau_A \leqslant t \leqslant \tau_B$, в котором процесс с характерным временем τ_A фактически закончился, а процесс флуктуации зацеплений еще не успел проявиться.

Наиболее строгий подход в теории вязкоупругости основан на вычислении временных корреляционных функций диссипативного потока импульса, которым пропорциональны релаксационные модули [4, 9—11].

Предположим, что на цепь в сетке приходится $N-1$ зацеплений. Для описания микроброуновского движения в переходной зоне примем модель гауссовых субцепей, количество которых в цепи положим равным N. Это означает, что мы будем рассматривать движения цепи, масштаб которых не меньше длины отрезков цепей между точками зацеплений. Так как координаты шариков $\mathbf{R}_1$, $\mathbf{R}_2 \ldots$ — медленные переменные, компоненты усредненного по быстрым переменным (импульсам и координатам атомов макромолекулы) тензора потоков импульса имеют вид [12]

$$J_{\alpha\beta} = -\sum_k R_{k\alpha}\, \partial A/\partial R_{k\beta}, \tag{1}$$

где $A=-kT\ln P(\mathbf{R})$; $P(\mathbf{R})$ — плотность вероятности в конфигурационном пространстве медленных координат. В диссипативный поток импульса $T_{\alpha\beta}$ помимо флуктуаций $J_{\alpha\beta}$ входят также флуктуации энергии и плотности системы. Однако в блочных полимерах они не дают вклада в $T_{\alpha\beta}$ [13]. При этом компоненты $T_{\alpha\beta}$ записываются в виде

$$T_{\alpha\beta}=J_{\alpha\beta}-\langle J_{\alpha\beta}\rangle \tag{2}$$

Для модели гауссовых субцепей функция A, имеющая смысл эффективной потенциальной энергии, дается известным выражением

$$A = \frac{1}{2} C_e \sum_{k=0}^{N-1} (\mathbf{R}_{k+1}-\mathbf{R}_k)^2, \tag{3}$$

где $C_e=3kT/N_e b^2$ — жесткость субцепи; N_e — число сегментов в субцепи; b^2 — среднеквадратичная длина сегмента. Согласно уравнению (3), положения равновесия, около которых флуктуируют шарики, располагаются на прямой, проходящей через концы цепи. Такая ситуация характерна для сетки фантомных цепей. В сетке из непроницаемых цепей контур, проходящий через положения равновесия, будет криволинейным [7, 8, 14, 15], т. е. вследствие зацеплений положения равновесия оказываются смещенными по сравнению с таковыми в сетке из бестелесных цепей. Формально учесть смещение положений равновесия от прямой, проходящей через концы цепи, вследствие взаимной непроницаемости цепей можно введением набора некоторых постоянных внешних сил $\mathbf{f}_{ek}$, действующих на каждый шарик. Тогда для функции A вместо уравнения (3) записываем

$$A = \frac{1}{2} C_e \sum_{k=0}^{N-1} (\mathbf{R}_{k+1}-\mathbf{R}_k)^2 - \sum_{k=0}^{N-1} \mathbf{F}_k(\mathbf{R}_{k+1}-\mathbf{R}_k), \tag{4}$$

где сила $\mathbf{F}_k$, действующая на k-ю субцепь, связана с силой $\mathbf{f}_{ek}$ соотношением $\mathbf{f}_{ek}=\mathbf{F}_{k-1}-\mathbf{F}_k$.

В рассматриваемом временном интервале средние положения, около которых совершается микроброуновское движение полимерных цепей, можно считать фиксированными. Ясно, что процесс флуктуации узлов сетки также не успевает проявиться, т. е. узлы сетки можно считать закрепленными. Это означает, что корреляционные функции сетки распадаются на суммы корреляционных функций, в которые дают вклад только переменные одной цепи. Поэтому вначале вычислим корреляционные функции потоков импульса для линейной цепочки, концы которой закреплены.

Заметим, что принятая модель позволяет рассматривать лишь динамические свойства сетки в указанном выше интервале времен (низкочастотная область переходной зоны). Поскольку в принципе зацепления могут двигаться, распадаться и образовываться, обусловливая длинновременные процессы, которые данная модель не учитывает, высокоэластичность полимерной сетки на основе этой модели здесь не рассматривается.

Введем отклонения шариков от положений равновесия $\boldsymbol{\rho}_k=\mathbf{R}_k-\mathbf{R}_k^0$. С учетом равенства нулю в положении равновесия суммы сил, действующих на k-й шарик, и закрепленности концов цепи ($\boldsymbol{\rho}_0=\boldsymbol{\rho}_N=0$) выражение (4) преобразуется к виду

$$A=A_0+\frac{1}{2}C_e\sum_{k=0}^{N-1}(\boldsymbol{\rho}_{k+1}-\boldsymbol{\rho}_k)^2 \tag{5}$$

Здесь

$$A_0=\frac{1}{2}C_e\sum_{k=0}^{N-1}a_k^{02}-\sum_{k=0}^{N-1}\mathbf{F}_k\mathbf{a}_k^0, \qquad \mathbf{a}_k^0=\mathbf{R}_{k+1}^0-\mathbf{R}_k^0.$$

На основании соотношений (1), (2) и (5) для $T_{\alpha\beta}$ получаем

$$T_{\alpha\beta}=T_{\alpha\beta}^{(1)}+T_{\alpha\beta}^{(2)}, \tag{6}$$

где

$$T_{\alpha\beta}^{(1)}=-\frac{1}{2}C_e\sum_{k=0}^{N-1}[a_{k\alpha}^0(\rho_{k+1,\beta}-\rho_{k\beta})+a_{k\beta}^0(\rho_{k+1,\alpha}-\rho_{k\alpha})]$$

$$T_{\alpha\beta}^{(2)}=-C_e\sum_{i,k=1}^{N-1}g_{ik}\rho_{i\alpha}\rho_{k\beta}$$

$$g_{ij}=(2\delta_{ij}-\delta_{i,\,j-1}-\delta_{i,\,j+1})$$

По сравнению с сеткой фантомных цепей в выражении для $T_{\alpha\beta}$ добавился член $T_{\alpha\beta}^{(1)}$, зависящий от $\mathbf{a}_k^0$. В принятой модели рассмотрение системы многих взаимодействующих цепей заменено рассмотрением одной цепи в поле внешних сил $\mathbf{f}_{ek}$, которое обусловило несимметричность редуцированного тензора потока импульса. Точное выражение для тензора потока импульса симметрично [4, 9—11]. Поэтому выражение для $T_{\alpha\beta}^{(1)}$ принудительно симметризовано.

Уравнения Ланжевена в пространстве $\boldsymbol{\rho}_k$, в соответствии с уравнением (5), имеют вид

$$\zeta_e\dot{\boldsymbol{\rho}}_i+C_e\sum_{k=1}^{N-1}g_{ik}\boldsymbol{\rho}_k=\mathbf{f}_i(t) \tag{7}$$

со случайной силой $\mathbf{f}_i(t)$, для которой

$$\langle f_{i\alpha}(t)f_{j\beta}(t')\rangle=2\zeta_e kT\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\delta(t-t'), \tag{8}$$

где ζ_e — коэффициент трения субцепи.

С учетом закрепленности концов цепи нормальные координаты вводим как

$$\boldsymbol{\rho}_k=\sqrt{\frac{2}{N}}\sum_{p=1}^{N-1}\mathbf{q}_p\sin\frac{\pi pk}{N} \tag{9}$$

Затем соотношения (5) и (6) преобразуются к виду

$$A=A_0+\frac{1}{2}C_e\sum_{p=1}^{N-1}\lambda_p q_p^2 \tag{10}$$

$$T_{\alpha\beta}=-C_e\sum_{p=1}^{N-1}\left[\frac{1}{2}\sqrt{\lambda_p}(q_{p\alpha}A_{p\beta}+q_{p\beta}A_{p\alpha})+\lambda_p q_{p\alpha}q_{p\beta}\right], \tag{11}$$

где $\lambda_p=4\sin^2 p\pi/2N, A_{p\alpha}=\sqrt{\frac{2}{N}}\sum_{k=0}^{N-1}a_{k\alpha}^0\cos(2k+1)\frac{\pi p}{2N}$. Из уравнения (7)

с помощью выражения (9) получаем

$$\mathbf{q}_p(t)=\mathbf{q}_p(0)\exp(-\nu_p t)+\int_0^t dt'\exp[-\nu_p(t-t')]\mathbf{S}_p(t') \qquad (12)$$

Здесь

$$\nu_p=C_e\lambda_p/\zeta_e, \qquad \mathbf{S}_p(t)=\sqrt{\frac{2}{N}}\zeta_e^{-1}\sum_{k=1}^{N-1}\mathbf{f}_k(t)\sin\frac{\pi pk}{N}$$

Положим, что положения равновесия смещаются с деформацией аффинно, так что их координаты в деформированном состоянии $\mathbf{R}_k^0$ связаны с координатами в недеформированном состоянии $\mathbf{R}_k^{00}$ соотношениями

$$R_{k\alpha}^0=\sum_{m=1}^{3}\Lambda_{\alpha m}R_{km}^{00} \qquad (13)$$

Введем единичный вектор $\mathbf{v}_k=\mathbf{a}_k^{00}/a$, где $\mathbf{a}_k^{00}=\mathbf{R}_{k+1}^{00}-\mathbf{R}_k^{00}$ и принято, что в недеформированном состоянии расстояния между положениями равновесия одинаковы. Имеем, согласно формуле (13),

$$a_{k\alpha}^0=a\sum_{m=1}^{3}\Lambda_{\alpha m}v_{km} \qquad (14)$$

На основании соотношений (8), (10)—(12), (14) для временной корреляционной функции диссипативного потока импульса сетки из N_c цепей получаем с учетом изотропии недеформированного состояния

$$\langle T_{\alpha\beta}(t)T_{\mu\nu}(0)\rangle=N_c(kT)^2\Big[(\delta_{\alpha\mu}\delta_{\beta\nu}+\delta_{\alpha\nu}\delta_{\beta\mu})\sum_p\exp(-p^2t/\tau_B)+$$
$$+\frac{3}{4}(\gamma_{\alpha\mu}\delta_{\beta\nu}+\gamma_{\beta\mu}\delta_{\alpha\nu}+\gamma_{\alpha\nu}\delta_{\beta\mu}+\gamma_{\beta\nu}\delta_{\alpha\mu})\sum_p\alpha_p\exp(-p^2t/2\tau_B)\Big] \qquad (15)$$

Здесь

$$\gamma_{\alpha\mu}=\sum_{m=1}^{3}\Lambda_{\alpha m}\Lambda_{\mu m}; \qquad \tau_B=(\zeta b^2N_0^2/6\pi^2kT); \qquad \zeta=\zeta_e/N_e;$$

N_0 — число сегментов в цепи; $N_e=a^2/b^2$ и учтено, что модель гауссовых субцепей имеет смысл для низкочастотной области переходной зоны, где результаты не зависят от длины субцепей, так что $\lambda_p\cong\pi^2p^2/N^2$

$$\alpha_p=\frac{2}{3N}\sum_{k=0}^{N-1}\sum_{k'=0}^{N-1}\cos(2k+1)\frac{\pi p}{2N}\cos(2k'+1)\frac{\pi p}{2N}\sum_{n=1}^{3}\langle v'_{kn}v'_{k'n}\rangle_{v'}, \qquad (16)$$

где $\mathbf{v}_k'$ — вектор $\mathbf{v}_k$ в системе координат, в которой вектор, соединяющий концы цепи в недеформированном состоянии, направлен вдоль оси z, $\langle\ldots\rangle_{v'}$ — усреднение по направлениям вектора $\mathbf{v}_k'$.

Первый член в формуле (15) представляет собой обычный результат для сетки фантомных цепей, а второй, пропорциональный α_p и зависящий от деформации, обусловлен смещением положений равновесия от прямой, проходящей через концы цепи.

Ясно, что с увеличением N распределение по ориентациям векторов $\mathbf{v}_k'$ будет приближаться к изотропному. Примем, что распределение углов θ_k между вектором $\mathbf{v}_k'$ и осью z такое же, как у свободносочлененной цепи, растягиваемой внешней силой [16]

$$\rho(\theta_k,\ \theta_{k'})=(\mu/2\,\mathrm{sh}\,\mu)^2\exp[\mu(\cos\theta_k+\cos\theta_{k'})] \qquad (17)$$
$$\mu\sim(N_0-N_e)^{-1}$$

Отсюда

$$\sum_{n=1}^{3} \langle v'_{kn} v'_{k'n} \rangle_{v'} = \delta_{kk'} + L^2(\mu)(1-\delta_{kk'}),$$

где $L(\mu) = (\operatorname{cth}\mu - 1/\mu)$ — функция Ланжевена. Подстановка уравнения (17) в уравнение (16) дает

$$\alpha_p = (1 - L^2(\mu))/3 \tag{18}$$

При $\mu \to \infty$ $\alpha_p \to 0$, при $\mu = 0$ $\alpha_p = {}^1/_3$. Эти предельные значения не зависят от конкретного вида распределения (17).

Рассмотрим для примера одноосное растяжение. В этом случае $\Lambda_{\alpha\beta} = \lambda_\alpha \delta_{\alpha\beta}$, где $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda^{-1/2}$, $\lambda_3 = \lambda$ и λ — кратность растяжения. В соответствии с общим выражением, полученным в работе [4], для вязкого компонента истинного напряжения при одноосном растяжении имеем

$$\tau^{(1)} = \int_{-\infty}^{t} dt' E[t, t'; \lambda(t)] d \ln \lambda(t')/dt', \tag{19}$$

где релаксационный модуль с учетом соотношения (15) определяется как

$$E(t, \lambda) = \frac{1}{kTV} \left[\langle T_{33}(t) T_{33}(0) \rangle + \frac{1}{2} \langle T_{11}(t) T_{11}(0) \rangle \right]$$

Откуда

$$E(t, \lambda) = \frac{3N_c kT}{V} \left[\sum_p \exp(-p^2 t/\tau_B) + \frac{1}{2} \alpha_p (2\lambda^2 + \lambda^{-1}) \sum_p \exp(-p^2 t/2\tau_B) \right] \tag{20}$$

или

$$E(t, \lambda) \simeq E_p(t) \varphi(\lambda), \tag{21}$$

где

$$E_p(t) = (3N_c kT/V)(\pi\tau_B/4t)^{1/2}, \quad \varphi(\lambda) = 1 + \alpha_p(2\lambda^2 + \lambda^{-1})/\sqrt{2}.$$

Как отмечалось в работе [5], экспериментальное изучение деформационных зависимостей релаксационного модуля можно вести по данным о деформационной зависимости модуля потерь E'', когда на большое постоянное растяжение сетки наложена малая осциллирующая деформация $\lambda = \lambda_0[1 + \varepsilon \exp(i\omega t)]$. Из соотношения (19) затем следует

$$E''(\omega, \lambda_0) = \omega \int_0^\infty dt\, E(t, \lambda_0) \cos \omega t$$

Так что на основании выражения (21) получаем

$$E''(\omega, \lambda_0) \simeq E_p''(\omega) \varphi(\lambda_0),$$

где $E_p''(\omega) = (3N_c kT/V)(\pi^2 \omega \tau_B/8)^{1/2}$.

Таким образом, рассмотренная модель показывает, что зацепления могут приводить в низкочастотной области переходной зоны ($\omega \approx 1/\tau_B$) к деформационной зависимости релаксационных модулей полимерной сетки в области деформаций, где еще не сказывается конечная растяжимость цепей. С увеличением степени сшивания и, следовательно, с уменьшением числа зацеплений на цепь (уменьшением α_p), степень этой зависимости должна убывать. По достижении N_0 величины N_e деформационная зависимость релаксационного модуля, в согласии с результатами работ [5, 6], исчезает, проявляясь лишь в той области деформаций, где становится заметной конечная растяжимость цепей.

Как отмечалось во введении, при $t \leqslant \tau_A$ релаксация цепи определяется микроброуновским движением, масштабы которого меньше расстояния

между точками зацеплений. Тогда равновесный контур около которого флуктуирует цепь, можно считать прямолинейным на участке между этими точками. Для цепей достаточно большой ММ (когда $N_0 \gg N_e$) релаксацию отрезков цепей между точками зацеплений приближенно можно описать моделью цепи с концами, фиксированными в них [7]. Это означает, что процесс движений цепи, масштаб которых больше расстояния между точками зацеплений, за время релаксации отрезка цепи между этими точками не успел проявиться. Для модели цепочки из N_e гауссовых субцепей затем получаются обычные выражения для релаксационных модулей сетки из $N_c(N_0/N_e)$ фантомных цепей с характерным временным масштабом релаксации $\tau_A=\tau_0 N_e^2$, где $\tau_0 \sim (\zeta b^2/kT)$. Здесь зацепления играют роль дополнительных сшивок — физических узлов [5]. Таким образом, в спектре времен релаксации, простирающемся от τ_0 до $\tau_B=\tau_A(N_0/N_e)^2=\tau_0 N_0^2$, в переходной зоне слабосшитых эластомеров, состоящих из цепей достаточно большого молекулярного веса, можно выделить два участка. На участке, охватывающем времена от τ_0 до τ_A, релаксационные модули не отличаются от модулей фантомной сетки, тогда как в интервале от τ_A до τ_B отличаются от них своей величиной и зависимостью от деформации. При $N_0=N_e$ получаем релаксационные модули сетки из N_c цепей без зацеплений.

Исследования зависимостей $E''(\lambda_0)$ при степенях сшивания, когда $N_0 \gg N_e$ в низкочастотном конце переходной зоны, соответствующей временам $\tau_A \leqslant t \leqslant \tau_B$, могли бы дать дополнительные данные о зацеплениях в полимерной сетке.

Автор благодарит Т. Н. Хазановича за полезные обсуждения и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Meineke E. A.* Rheol. Acta, 1971, v. 10, № 2, p. 302.
2. *Meineke E. A., Maksin S.* Rubber Chem. and Technol., 1981, v. 54, № 4, p. 875.
3. *Meineke E. A., Maksin S.* Colloid and Polymer Sci., 1980, v. 258, № 5, p. 556.
4. *Хазанович Т. Н.* Механика полимеров, 1969, № 6, с. 980.
5. *Бородин И. П., Хазанович Т. Н.* Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 2121.
6. *Бородин И. П.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1302.
7. *Doi M.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 5, p. 1005.
8. *Graessley W. W.* Advances Polymer Sci., 1983, v. 47, p. 67.
9. *Хазанович Т. Н.* Прикл. математика и механика, 1964, т. 28, № 6, с. 1123.
10. *De Vault G. P., McLennan J. A.* Phys. Rev. A, 1965, v. 131, № 3. p. 724.
11. *Sergeev M. V., Pokrovskiy L. A.* Physica, 1973, v. 70, № 1, p. 83.
12. *Doi M., Okano K.* Polymer J., 1973, v. 5, № 2, p. 216.
13. *Бородин И. П.* Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук, М.: МГПИ, 1976. 141 с.
14. *Присс Л. С.* Теория высокоэластичности. Состояние и тенденция ее дальнейшего развития.— Пущино, 1981, 43 с. (Препринт/Научный центр биологических исследований АН СССР).
15. *Попов В. Ф., Мудрук В. И.* В кн.: Материалы II Всесоюз. совещ. «Математические методы для исследования полимеров». Пущино: НЦБИ АН СССР, 1982, с. 29.
16. *Волькенштейн М. В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.— Л.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 366.

Костромской технологический институт

Поступила в редакцию 26.IV.1984

DEFORMATIONAL DEPENDENCE OF RELAXATIONAL MODULUS OF THE POLYMER NETWORK IN THE TRANSITIONAL ZONE IN THE MODEL TAKING INTO ACCOUNT THE MUTUAL UNPERMEABILITY OF CHAINS

Borodin I. P.

Summary

The relaxational modulus of the network in the transitional zone has been calculated by the method of time correlation functions of the dissipative impulse flow. For description of micro-Brownian motion of the polymer chain in the network the model of Gaussian subchains is applied when the equilibrium positions of balls are assumed to be displaced as a result of mutual unpermeability of chains. In the low-frequency region of the transitional zone the mutual unpermeability of chains leads to the dependence of the relaxational modulus of the polymer network on deformation. This dependence is decreased with increasing of the density of crosslinking.