

ческими и конформационными затруднениями при образовании семичленного цикла. На рисунке, А представлены спектры ЭПР комплексов меди с ГПВП при различных степенях нейтрализации α макролиганда. Видно, что с увеличением степени нейтрализации макролиганда в области g_{\parallel} на фоне пиков аквамеди ($g_{\parallel}=2,410$; $A_{\parallel}=120$ Гц) появляется новый пик, который соответствует комплексу состава $(\text{CuCOO})^+$ ($g_{\parallel}=2,360$; $A_{\parallel}=-146$ Гц). Интересно отметить, что при $\alpha=0$ и больших соотношениях $\text{COOH} : \text{Cu}$ в спектрах ЭПР присутствуют только полосы, соответствующие аквамеди. В случае же с γ -аминомасляной кислотой при $\alpha=0$ образуются комплексы типа $(\text{CuCOO})^+$. Это, по-видимому, объясняется изменением кислотно-основных свойств аминокислотных остатков при связывании их с полимерной цепочкой.

Однако, если взять полностью ионизированный полилиганд, однокоординатный комплекс образуется уже при соотношении $\text{COOH} : \text{Cu}=1$ и его количество увеличивается с ростом концентрации полимера (рисунок, Б). При дальнейшем же увеличении концентрации ионизированного полимера в спектрах появляются полосы, соответствующие комплексу типа $\text{Cu}(\text{COO})_2$ ($g_{\parallel}=2,240$; $A_{\parallel}=180$ Гц).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М., 1970. С. 450.
2. Conix A., Smets C. // J. Polymer Sci. 1955. V. 15. P. 221.
3. Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б., Зезин А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 29.
4. Кабанов Н. М., Кожевникова Н. А., Кокорин А. И., Рогачева В. Б., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1891.
5. Скурлатов Ю. И., Кокорин А. И., Травин С. О., Кирш Ю. Э., Пурмаль А. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1874.
6. Семенов А. Д., Залетов В. Г., Семенова И. М. // Теорет. и эксперим. химия. 1969. Т. 5. № 4. С. 523.

Институт химии и физики полимеров
АН УзССР

Поступила в редакцию
13.IV.1988

УДК 541.64 : 539.3

ТЕРМОФЛУКТАЦИОННОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОЧНОСТИ ЭЛАСТОМЕРОВ

Кусов А. А.

Известно [1], что области умеренных напряжений σ температурно-временная зависимость прочности эластомеров или долговечность τ подчиняется степенному закону вида

$$\tau = c\sigma^{-b} \exp U_0/kT, \quad (1)$$

где c , $b \approx 2-4$ – константы; U_0 – константа, близкая к энергии активации разрыва связи; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Это уравнение, получившее название уравнения Бартенева – Брюхановой, существенно отличается от уравнения Журкова для твердых полимеров

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT} \right], \quad (2)$$

где $\tau_0 \sim 10^{-12}-10^{-13}$ с – величина, близкая к периоду атомных колебаний; τ – активационный объем, зависящий от состава исследуемого полимера [2].

Рис. 1. Модель эластомера как сшитой полимерной сетки. Заштрихована область тепловой разрушающей флюктуации

Рис. 2. Сравнение приближенного (1) выражения состояния (7) с точным (2) решением уравнения (3)

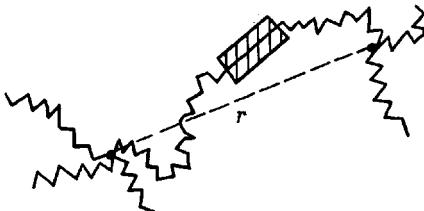


Рис. 1

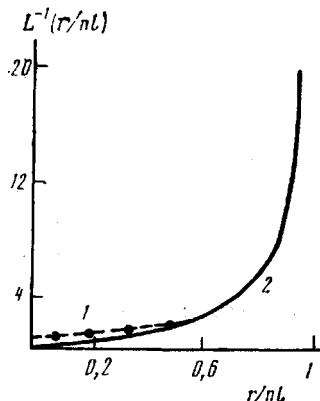


Рис. 2

Эмпирические зависимости (1), (2) нуждаются в теоретическом обосновании. Известны попытки получить формулу Журкова, исходя из теории тепловых флюктуаций (см., например, работу [3]).

Формула Бартенева — Брюхановой из первых принципов теоретически никем не была получена.

В настоящем сообщении сделана попытка теоретически вывести эту формулу, исходя из предположения о термофлюктуационной природе температурно-временной зависимости прочности эластомеров. Расчеты проведены в рамках простейшей модели эластомера как сшитой сетки макромолекул, состоящей из свободносочлененных звеньев [4].

Рассмотрим эластомер как сетку длинных макромолекул, приняв, что участки макромолекул между двумя соседними узлами сшивки (рис. 1) тождественны и состоят из одного и того же числа n свободносочлененных звеньев длиной l и расстояние между узлами $r=r_0=\text{const}$ при отсутствии внешней нагрузки σ [4]. Приложение нагрузки приводит к деформации сетки $\epsilon=(r-r_0)/r_0$, ограниченной предельной деформацией $\epsilon_m=nl/r_0$, соответствующей полностью распрямленной цепи.

Для расчета долговечности такой системы нам понадобится уравнение состояния эластомера $\sigma=\sigma(\epsilon)$, которое, как известно [4], для принятой модели эластомера может быть записано в следующем виде:

$$f = \frac{kT}{l} L^{-1}(r/nl) \quad (3)$$

Здесь $f=r_0^2\sigma$ — сила, действующая на концы участка макромолекулы между соседними узлами, $L^{-1}(\beta)$ — обратная функция Ланжевена, определяемая соотношением

$$L(\beta)=\coth\beta-1/\beta=r/nl, \quad (4)$$

где

$$\beta=L^{-1}(r/nl) \quad (5)$$

Уравнение (3) имеет одну удобную асимптотику в области значительных деформаций $\epsilon \geq \epsilon_m/2$ ($r \geq nl/2$), когда закон Гука заведомо несправедлив и напряжение быстро растет с деформацией. Так как данная асимптотика оказывается важной для расчета τ , покажем, каким образом она может быть получена из расчета по уравнению (3). С этой целью заметим, что предельному удлинению $r/nl=1$, отвечающему полностью выпрямленной цепи, отвечает, согласно формуле (4), особенность $\beta=\infty$, $f=\infty$. Положив в уравнении (4) вблизи этой особенности $\coth\beta=1$, получим упрощен-

ное выражение (4)

$$1 - \frac{1}{\beta} = \frac{r}{nl} \quad (6)$$

Решая уравнение (6) относительно β и подставляя
 $= \left(1 - \frac{r}{nl}\right)^{-1}$ в формулу (3), получим следующую асимптотику:

$$f = \frac{kT}{l \left(1 - \frac{r}{nl}\right)} = \frac{kT}{l} \frac{\varepsilon_m}{(\varepsilon_m - \varepsilon)}, \quad (7)$$

которую можно рассматривать как приближенное уравнение состояния

$$\sigma = \frac{kT}{r_0^2 l} \frac{\varepsilon_m}{(\varepsilon_m - \varepsilon)} \quad (8)$$

Гиперболическая зависимость уравнения состояния (8) была эмпирически установлена ранее [5] для диаграмм растяжения при больших деформациях широкого класса эластомеров, но не была объяснена теоретически. На рис. 2 приводится сравнение выражения (7) с точным решением (3), откуда следует, что область применимости гиперболической зависимости (с точностью 0,1) достаточно широка и составляет примерно половину всего возможного диапазона изменения ε : $\varepsilon_m/2 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_m$.

Вычислим термофлуктуационную долговечность τ участка полимерной цепи между двумя соседними узлами сетки, нагруженной напряжением σ , приводящим к деформации ε из соотношения (8). Рассмотрим самый общий случай, когда флюктуация напряжения (или энергии) охватывает целое число $m \geq 1$ звеньев (рис. 1). Это число является свободным параметром в рамках настоящего расчета и может быть найдено путем сравнения теоретических формул с опытом. Так как локальное напряжение в области разрушающей флюктуации велико, представляется разумным принять, что все m звеньев в области флюктуации вытянуты в одну линию. Долговечность τ участка полимерной цепи, исходя из термофлуктуационной концепции, отождествим со временем ожидания тепловой разрушающей флюктуации, определяемой формулой [6, 7]

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{\Delta F}{kT}, \quad (9)$$

где ΔF – изменение свободной энергии в области флюктуации

$$\Delta F = \Delta \varepsilon - T \Delta S \quad (10)$$

Для эластомеров, как известно [4], изменение энергии обычно много меньше энтропийного члена $\Delta \varepsilon \ll T \Delta S$ и $\Delta F \approx -T \Delta S$. Изменение энтропии ΔS можно рассчитать, исходя из уравнения состояния эластомера

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)_T \quad (11)$$

Учтем, что в предразрывном состоянии $S_p = 0$ (участок области флюктуации полностью выпрямлен) и поэтому $\Delta S = S_p - S = -S$. Интегрируя выражение (11) по r , получим изменение энтропии ΔS , используя гиперболическую зависимость (7), (8) уравнения состояния

$$\Delta S = -\frac{m}{n} S = \frac{1}{T} \int_0^r f(r') dr' = -mk \ln \frac{\sigma_0}{\sigma}, \quad (12)$$

где $\sigma_0 = kT/r_0^2 l$.

Подставив уравнение (12) в формулу (9), где положим $\Delta\varepsilon=U_0$, получим формулу для термофлуктуационной долговечности эластомера

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{\sigma_0}{\sigma} \right)^m \exp \frac{U_0}{kT} \quad (13)$$

Видно, что выражение (13) представляет собой не что иное, как уравнение Бартенева – Брюхановой (1) с константами c и b , определяемыми параметрами эластомера, и размером m тепловой разрушающей флюктуации

$$c = \tau_0 \left(\frac{kT}{r_0^2 l} \right)^m \quad (14)$$

$$b = m \quad (15)$$

Поскольку на опыте обычно $b \approx 2-4$ [1], размер тепловых разрушающих флюктуаций в эластомере m равен 2–4 длины звена макромолекулы. Параметр $b=m$ эмпирической зависимости (1) приобретает в рамках предлагаемой теории физический смысл размера тепловой флюктуации, исчисленный в единицах длины звена l макромолекулы.

Таким образом, теоретически получена формула долговечности эластомера (1) и выведены формулы (14), (15) для параметров c и b , входящих в эмпирическую зависимость. Показано, что формула Журкова (2) и обсуждаемая формула Бартенева (1) могут быть теоретически получены как предельные случаи из общей формулы (9) для вероятности (или времени ожидания τ) разрушения. При этом в первом случае идеальных твердых тел в выражении для свободной энергии $\Delta F = \Delta\varepsilon - T\Delta S$ пренебрегают энтропийным членом $T\Delta S$, а во втором случае идеального эластомера, наоборот, этот член учитывают, так как он играет основную роль в зависимости $\sigma(\varepsilon)$ и может быть рассчитан. Теоретические формулы (13)–(15) нуждаются, очевидно, в количественном сопоставлении с опытом.

Автор выражает благодарность В. И. Веттегреню за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М., 1983. С. 390.
2. Журков С. Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. Т. 3. № 10. С. 1767.
3. Кусов А. А., Веттегрен В. И. // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. № 11. С. 3350.
4. Treloar L. R. G. The Physics of Rubber Elasticity. Oxford, 1975. P. 310.
5. Кусов А. Б. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 294. № 6. С. 3127.
6. Langer J. S. // Ann. phys. 1969. V. 54. № 2. P. 258.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М., 1976. С. 583.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
14.IV.1988

УДК 541.64 : 539.2

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ В ТЕОРИИ ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Лавров П. М., Мудрук В. И.

За более чем 50-летнюю историю существования классической теории высокоеэластичности появилось много работ, посвященных ее усовершенствованию (например, обзор [1]), поскольку она плохо согласуется с экспериментом. Это связано с тем, что основное представление о цепях как фантомных, т. е. способных беспрепятственно пересекать друг друга, приня-