

УДК 541.64:539.3

СУПЕРПОЗИЦИЯ БОЛЬШИХ СТАТИЧЕСКИХ И МАЛЫХ ОСЦИЛИРУЮЩИХ ДЕФОРМАЦИЙ КАК СПОСОБ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

© 2005 г. В. Л. Боднева*, И. П. Бородин**, Т. Н. Хазанович*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Костромской государственный технологический университет
156005 Кострома, ул. Дзержинского, 17

Поступила в редакцию 08.07.2004 г.

Принята в печать 01.11.2004 г.

Проанализированы эксперименты, в которых измеряется модуль потерь эластомеров, растянутых в λ раз. На основании существующей молекулярной теории, применимой в зоне частот, переходной между стеклообразным и высокоэластическим состояниями, вычислена зависимость модуля потерь от λ . Принята упрощенная модель гетерогенной сетки, в которой цепи делятся на две группы. Первая состоит из сильно растянутых цепей с нелинейной зависимостью растягивающих сил от межконтактных расстояний (негауссовые цепи). Такие цепи можно назвать несущими нагрузку. Цепи второй группы не выходят из линейной области растяжений даже при больших λ . Предположено, что несущие нагрузку цепи образуют микросетки Флори–Ренера–Трелоара, состоящие из четырех цепей. Для описания динамики цепей в переходной зоне использованы модели бусин и FENE-пружин. Нелинейная модель FENE качественно описывает эффекты конечной растяжимости цепей. Сравнение рассчитанных зависимостей с экспериментальными данными Мэзона позволило определить долю несущих нагрузку цепей, степень их растяжения в недеформированном состоянии и оценить силы, действующие на связи в этих цепях, при различных λ . Отсюда следует, что измерения деформационных зависимостей модуля потерь растянутых эластомеров могут дать уникальную информацию о несущих нагрузку цепях в полимерных сетках.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение полимерных сеток и природы высокоэластических деформаций вулканизованных каучуков всегда было одним из важнейших направлений физики полимеров [1, 2]. Однако до сих пор в проблеме связи строения полимерных сеток и свойств эластомеров остается много неясного. В такой ситуации весьма полезно расширение арсенала методов исследования полимерных сеток.

В работах [3–6] был сделан вывод о том, что опыты, в которых на статически растянутый эластомер накладывается малая осциллирующая деформация, могут стать новым способом изучения полимерных сеток. В этих экспериментах мгновенная длина образца $S(t)$ осциллирует с круговой частотой ω около некоторого среднего значения \bar{S} так, что

$$S(t)/S_0 = \lambda(1 + \epsilon \cos \omega t); \quad \epsilon \ll 1$$

Здесь S_0 – длина недеформированного образца, $\lambda = \bar{S}/S_0$ – кратность статического растяжения. При этом может быть измерен модуль потерь E'' , пропорциональный средней за период диссипации энергии в единице объема: $w = \omega^2 E''/2$. Молекулярная теория деформационной зависимости E'' , развитая в работах [3–6], была основана на выражении модуля потерь через временные корреляционные функции флуктуаций микроскопического тензора напряжений [7]:

$$E''(\omega, \lambda) = \frac{\omega}{k_B T V} \int_0^\infty dt \cos \omega t \left[\langle T_{zz}(t)T_{zz}(0) \rangle_\lambda + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \langle T_{xx}(t)T_{xx}(0) \rangle_\lambda + \frac{1}{2} \langle T_{xx}(t)T_{yy}(0) \rangle_\lambda - \right. \\ \left. - 2 \langle T_{zz}(t)T_{xx}(0) \rangle_\lambda \right], \quad (1)$$

E-mail: khaz@chph.ras.ru (Хазанович Теодор Натаевич).

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, V – объем образца,

$$T_{\alpha\beta} = J_{\alpha\beta} - \langle J_{\alpha\beta} \rangle_\lambda \quad (2)$$

– компоненты флуктуации тензора напряжений ($\alpha, \beta = x, y, z$), угловые скобки с индексом λ означают усреднение со статистическим распределением, равновесным при данном λ , $J_{\alpha\beta}$ – компоненты микроскопического тензора напряжений и ось z – это ось растяжения образца. При выводе уравнения (1) учитывались несжимаемость эластомера, равноправие осей x и y и симметрия временных корреляционных функций.

Вычисление этих функций существенно упрощается, если ограничиться зоной частот ω , переходной между стеклообразным и высокоэластическим состояниями [8], так как за диссипативные процессы в указанной зоне ответственны моды движения, масштаб которых велик по сравнению с размерами мономеров и мал по сравнению с размерами цепей и(или) диаметром трубок, моделирующих топологические ограничения [9, 10]. Такие полулокальные моды в ненабухших эластомерах и расплавах полимеров хорошо описываются моделью Рауза, в которой цепи представляются последовательностями бусин и линейных (гауссовых) пружин [8, 11]. Из анализа, проведенного в работе [7], следует, что в данной модели модуль потерь не будет меняться при деформации. Поэтому была использована модель бусин, соединенных нелинейными пружинами, популярная в теоретической реологии [12]. Потенциальную энергию пружины, соединяющей i -ю и $(i-1)$ -ю бусины в v -й цепи, можно представить в виде

$$U(|\mathbf{r}_{vi} - \mathbf{r}_{vi-1}|) = -k_B T \ln P(|\mathbf{r}_{vi} - \mathbf{r}_{vi-1}|), \quad i = 1, \dots, n, \quad (3)$$

где \mathbf{r}_{vi} – положение i -й бусины в v -й цепи и $P(r)$ – равновесное распределение расстояний между соседними бусинами. Обоснование модели бусин – нелинейных пружин для вычисления временных корреляционных функций тензоров напряжений в переходной зоне было приведено в работе [5].

Малость масштаба полулокальных мод по сравнению с размерами цепей оправдывает пренебрежение флуктуациями положений узлов сетки. Отсюда следует возможность пренебрежения

кросс-корреляционными вкладами во временные корреляционные функции тензоров напряжений различных цепей и представления модуля потерь в виде суммы по вкладам отдельных цепей.

Микроброуновские движения бусин в сетках – это флуктуации относительно их положений равновесия. В работе [3] было предложено в соответствии с уравнением (2) разлагать потенциальную энергию пружин и микроскопический тензор напряжений по степеням векторов отклонений от положений равновесия $\mathbf{h}_{vi} = \mathbf{r}_{vi} - \mathbf{r}_{vie}$ с точностью до квадратичных членов. При этом оказалось удобным ввести коллективные переменные

$$\mathbf{q}_k = 2\left(\frac{2}{n}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{k\pi}{2n}\right) \sum_{i=1}^{n-1} \sin\left(\frac{ik\pi}{n}\right) \mathbf{h}_i, \quad (4)$$

соответствующие условиям закрепления концов цепи, где n – число пружин в цепи. Здесь и ниже в тех случаях, когда это не может привести к недоразумениям, для краткости опущен индекс цепи. В системе координат $\{X, Y, Z\}$, в которой один конец цепи находится в начале координат, а другой лежит на оси Z на расстоянии na от начала, положение равновесия i -й бусины $\mathbf{r}_{ie} = i\mathbf{k}$ ($0 \leq i \leq n$), где \mathbf{k} – единичный вектор, направленный вдоль оси Z . Потенциальная энергия цепи и ее вклад в тензор напряжений в переменных (4) принимают вид

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n-1} [C_t(q_{kX}^2 + q_{kY}^2) + C_l q_{kZ}^2] \\ J_{ZZ} &= -\sum_{k=1}^{n-1} [C_a(q_{kX}^2 + q_{kY}^2) + C_\lambda q_{kZ}^2] \\ J_{Z\alpha} &= -C_l \sum_{k=1}^{n-1} q_{kZ} q_{k\alpha} \quad (\alpha = X, Y) \\ J_{\alpha\beta} &= -C_t \sum_{k=1}^{n-1} q_{k\alpha} q_{k\beta} \quad (\alpha, \beta = X, Y), \end{aligned} \quad (5)$$

где “коэффициенты упругости”

$$\begin{aligned} C_t(a) &= U'(a)/a, \quad C_l(a) = U''(a), \\ C_\lambda &= C_t(a) + aU'''(a)/2, \\ C_a(a) &= (C_t(a) - C_l(a))/2 \end{aligned} \quad (6)$$

Таким образом, в принятом квазигармоническом приближении переменные (4) оказываются нор-

мальными координатами и вычисление временных корреляционных функций флуктуаций тензора напряжений сводится к вычислению временных корреляционных функций произведений нормальных координат. Это можно сделать с помощью диффузионного уравнения, в котором нормальные координаты осуществляют разделение переменных. Усреднение со статистическим распределением, равновесным при данном λ , сводится к усреднению с распределением, пропорциональным $\exp(-W/k_B T)$. Временные корреляционные функции нормальных координат затухают экспоненциально с временами релаксации, различными для продольных и поперечных движений:

$$\begin{aligned}\tau_{kz} &= \tau_k^{(R)} C_G D / C_l D_l \\ \tau_{kx} &= \tau_{ky} = \tau_k^{(R)} C_G D / C_t D_t\end{aligned}\quad (7)$$

Здесь $\tau_k^{(R)}$ – время релаксации k -й раузовской моды, коэффициент упругости гауссовой цепи

$$C_G = 3k_B T / \langle a^2 \rangle_0, \quad (8)$$

где $\langle a^2 \rangle_0$ – средний квадрат расстояний между соседними бусинами в расплаве и учтено, что коэффициенты диффузии бусин D_l и D_t , вообще говоря, могут отличаться от коэффициентов диффузии D в нерастянутых цепях [4, 13, 14].

Чтобы сопоставить с экспериментом рассчитанные в принятых приближениях зависимости E'' от λ , нужно знать, как меняются расстояния между концами цепей сетки при растяжении образца и знать потенциальную энергию $U(a)$. В предыдущих работах [3–6] была принята аффинность деформаций цепей, т.е. предполагалось, что проекции межконцевого вектора v -й цепи R_v связаны с его проекциями в недеформированном состоянии соотношениями

$$R_{vz} = \lambda R_{vz}^{(0)}, \quad R_{vx} = \lambda^{-1/2} R_{vx}^{(0)}, \quad R_{vy} = \lambda^{-1/2} R_{vy}^{(0)} \quad (9)$$

Для потенциальной энергии пружин было принято разложение по степеням отношения расстояния между средними положениями соседних бу-

син a к его значению в максимально растянутой цепи a_m :

$$U(a) = \frac{1}{2} C_G a^2 \left[1 + g_2 \left(\frac{a}{a_m} \right)^2 + g_4 \left(\frac{a}{a_m} \right)^4 \right] \quad (10)$$

Здесь g_2 и g_4 – численные коэффициенты, зависящие от модели цепи (механизма гибкости). Если далее предположить, что в недеформированном состоянии все направления межконцевых векторов равновероятны, то деформационную зависимость модуля потерь можно представить в виде

$$E''(\omega, \lambda) = E_G''(\omega) [1 + \overline{v_0^2} \Phi_2(\lambda) + \overline{v_0^4} \Phi_4(\lambda)], \quad (11)$$

где E_G'' – модуль потерь в сетке гауссовых (бесконечно растяжимых) цепей, черта означает усреднение по сетке

$$\overline{v_0^n} = \frac{1}{N_c} \sum_{v=1}^{N_c} \frac{L_v}{\bar{L}} v_{v0}^n, \quad \bar{L} = \frac{1}{N_c} \sum_{v=1}^{N_c} L_v,$$

N_c – число цепей в сетке, L_v и $v_v = a_v/a_{mv}$ – контурная длина и степень растяжения v -й цепи, а индекс “0” обозначает недеформированное состояние. Конкретный вид функций $\Phi_n(\lambda)$ зависит от коэффициентов g_2 и g_4 и принятых предположений о зависимостях коэффициентов диффузии бусин от степени растяжения цепи (формулы (7)), но в любом случае при больших λ функции $\Phi_n(\lambda) \sim \lambda^n$.

Попытки извлечь параметры $\overline{v_0^2}$ и $\overline{v_0^4}$, характеризующие структуру сетки, при подгонке зависимости (11) к экспериментальным данным показали, что эти параметры определяются с большими погрешностями, и иногда для $\overline{v_0^2}$ получаются даже отрицательные значения. Некоторые результаты определения структурных параметров приведены в работе [6]. Таким образом, вопрос о том, какую информацию о структуре сетки можно получить из данных о деформационной зависимости модуля потерь, остается открытым.

Мы предполагаем, что причины неудачи заключаются в использовании предположения аффинности (9) и в ограниченности применимости зависимостей типа (10) и (11).

В настоящей работе вопрос о связи деформационной зависимости модуля потерь со структурой сетки решается на основании простейшей модели сетки Флори–Ренера–Трелоара [1, 15], в которой негауссовые цепи деформируются неаффинно. Более подробно модель будет описана в следующем разделе.

МОДЕЛЬ СЕТКИ

Наиболее простая модель сетки, в которой цепи растягиваются и ориентируются неаффинно, – это модель четырех цепей Флори–Ренера–Трелоара. В этой модели цепи с одинаковой контурной длиной L исходят из общего центрального узла, а их концы закреплены в вершинах правильной пирамиды, которая получается при растяжении тетраэдра вдоль его высоты в λ раз. Из условия несжимаемости следует, что площадь треугольника, лежащего в основании, соответственно сокращается в λ раз. При этом центральный узел должен находиться в наиболее вероятном положении, т.е. в таком положении, при котором сумма “энтропийных” потенциальных энергий пружин (уравнение (3)) будет минимальной. Очевидно, что такое положение находится на высоте пирамиды, параллельной оси растяжения, на расстоянии ζL от основания пирамиды ($0 < \zeta < 1$).

Потенциальную энергию цепи с закрепленными концами удобно выражать через безразмеренную степень ее растяжения $v = a/a_m = R/L$. Для цепи, параллельной оси растяжения (вертикальной цепи), имеем

$$v = \frac{4}{3}\lambda v_0 - \zeta, \quad (12)$$

а для “наклонных” цепей

$$v^* = \left[\frac{8}{9} \frac{v_0^2}{\lambda} + \zeta^2 \right]^{1/2}, \quad (13)$$

где, как и выше, индекс “0” обозначает недеформированное состояние, в котором $\zeta_0 = v_0/3$. Соответственно для косинуса угла между “наклонными” цепями и осью растяжения имеем

$$\cos \theta = \zeta / v^* \quad (14)$$

Из соотношений (12)–(14) следует, что параметр ζ можно считать функцией v_0 и λ .

Упрощенность модели четырех цепей диктует выбор наиболее простого вида потенциальной энергии пружин $U(a)$, учитывающего конечную растяжимость цепей, т.е. потенциальную энергию FENE-пружин (FENE – Finitely Extensible Non-linear Elastic) [12]

$$U(a) = -\frac{1}{2} C_G a_m^2 \ln(1 - v^2) \quad (15)$$

Подстановка формулы (15) в соотношения (6) дает “коэффициенты упругости” в модели FENE:

$$\begin{aligned} C_l &= C_G \frac{1 + v^2}{(1 - v^2)^2}, & C_t &= C_G \frac{1}{1 - v^2} \\ C_\lambda &= C_G \frac{1 + 3v^2}{(1 - v^2)^3}, & C_a &= C_G \frac{v^2}{(1 - v^2)^2} \end{aligned} \quad (16)$$

Из соотношений (7) и (16) следует, что растяжение цепей приводит к росту “коэффициентов упругости” и соответственно при неизменных коэффициентах диффузии бусин – к уменьшению времен релаксации нормальных мод. Готлиб и Даринский [13, 14] показали, что подвижность полимерных цепей может уменьшаться при растяжении и становится анизотропной ($D_l \neq D_t < D$). При этом сокращение времен релаксации будет не таким значительным. В работе [4] на основе модели некоррелированных прыжков [16] было получено, что $D_l \sim C_l^{-1}$ и $D_t \sim C_t^{-1}$, следовательно, времена релаксации не должны меняться при растяжении. Однако введение даже слабой коррелированности приводит к снижению времен релаксации [4]. Исследования при помощи компьютерного моделирования [17, 18] показали, что раузовские моды остаются нормальными и при больших степенях растяжения и что времена релаксации мод с номерами $k \ll n$ убывают при растяжении. Вывод об уменьшении времен релаксации при растяжении подтверждается также результатами моделирования в работе [19]. Поэтому здесь мы будем полагать, что коэффициенты диффузии бусин не будут меняться при растяжении.

Нормальные моды (4) с номерами k , удовлетворяющими условию $1 \ll k \ll n$, описывают полулокальные движения. Для таких мод

$$\tau_k^{(R)} = \tau_l^{(R)} / k^2 \quad (17)$$

Параметры модели для вулканизированного БК и НК

Каучук	$T, ^\circ\text{C}$	$E''_G, \text{МПа}$	v_0	p
БК	0	34.0	0.17	0.10
	20	8.60	0.17	0.22
	30	4.96	0.16	0.19
НК	-20	9.20	0.20	1.0
	0	1.50	0.20	1.0
	50	0.23	0.20	1.0

Подстановка соотношений (7) и (17) в формулы (9) из работы [3], замена суммирования по k на интегрирование, поворот от системы координат цепи к лабораторной системе координат с учетом того, что временные корреляционные функции тензоров напряжений представляют собой тензор четвертого ранга, усреднение по углам поворота вокруг оси растяжения и использование формул (1) дает вклад микросетки из четырех цепей в модуль потерь в виде

$$E''(\omega, \lambda) = E''_G(\omega)F(v_0, \lambda), \quad (18)$$

где

$$\begin{aligned} F(v_0, \lambda) &= \frac{1}{4}\{d_0(v^2) + d_2(v^2) + d_4(v^2) + \\ &+ 3[d_0(v^{*2}) + d_2(v^{*2})\cos^2\theta + d_4(v^{*2})\cos^4\theta]\} \\ d_0(x) &= \frac{1}{6}\left[B(x) + \frac{5 - 12x + 9x^2}{(1-x)^{3/2}}\right] \\ d_2(x) &= -\left[B(x) + \frac{2 - 6x + 6x^2}{(1-x)^{3/2}} - 3(1+x)\right] \\ d_4(x) &= \frac{3}{2}\left[B(x) + \frac{1 - 4x + 5x^2}{(1-x)^{3/2}} - 2(1+x)\right] \\ B(x) &= \frac{(1+3x)^2}{(1-x)(1+x)^{5/2}} \end{aligned} \quad (19)$$

Функция $F(v_0, \lambda) = 1$ при $v_0 = 0$ и быстро растет при $v \rightarrow 1$.

В литературе часто встречаются утверждения, что полимерные сетки могут быть гетерогенными [20–24]. В этой связи большой интерес вызывают результаты работы [25], в которой измеряли дифракцию синхротронного излучения в за-кристаллизованных растяжением ($\lambda \geq 7$) резинах из НК и синтетических каучуков. В этой работе

было обнаружено, что даже при таких деформациях большая часть материала в аморфных областях остается неориентированной. Чтобы учесть возможную гетерогенность сеток, предположим, что цепи делятся на сильно и слабо вытянутые, и сильно вытянутые образуют описанные выше микросетки из четырех цепей, а вклад в модуль потерь слабо вытянутых цепей не меняется при растяжении эластомеров. Разумеется, во вторую группу попадают и такие дефекты сетки, как свишающие цепи, петли и т.д. Для такой модели деформационную зависимость модуля потерь можно представить в виде

$$E''(\omega, \lambda) = E''_G(\omega)[pF(v_0, \lambda) + 1 - p], \quad (20)$$

где p – массовая доля цепей, входящих в микросетки (цепей, несущих нагрузку).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ

Как иллюстрацию возможностей изучения полимерных сеток по зависимостям модуля потерь E'' от кратности растяжения λ определим параметры в формуле (20), сравнивая ее с экспериментальными данными Мэзона [26] для резин из НК и бутилового каучука (БК) при частоте 1 кГц. Выбор именно этих результатов определяется тем, что они охватывают широкую область растяжений, и тем, что их с большей уверенностью, чем другие известные нам данные [27–29], можно отнести к переходной зоне частот. На рис. 1 приведены некоторые типичные зависимости $E''-\lambda$, полученные Мэзоном, и кривые, рассчитанные по формулам (19) и (20) с параметрами E''_G , v_0 и p , найденными методом наименьших квадратов. Значения параметров приведены в таблице. Для вулканизата БК получено прекрасное согласие, а для вулканизата НК наблюдаются заметные расхождения. Интересно также отметить, что, согласно данным, приведенным в книге Ферри [8], значения E''_G для БК из таблицы близки к экспериментальным значениям для расплава ПИБ, а соответствующие значения для НК заметно превышают значения E'' для несшитого НК. Различия между НК и БК можно связать с тем, что резины из БК кристаллизуются при растяжении значительно труднее, чем резины из НК. Кристаллиты не должны давать вклад в модуль потерь в переходной зоне, а плотность аморфных областей слабо меняется при растяжении. Поэтому

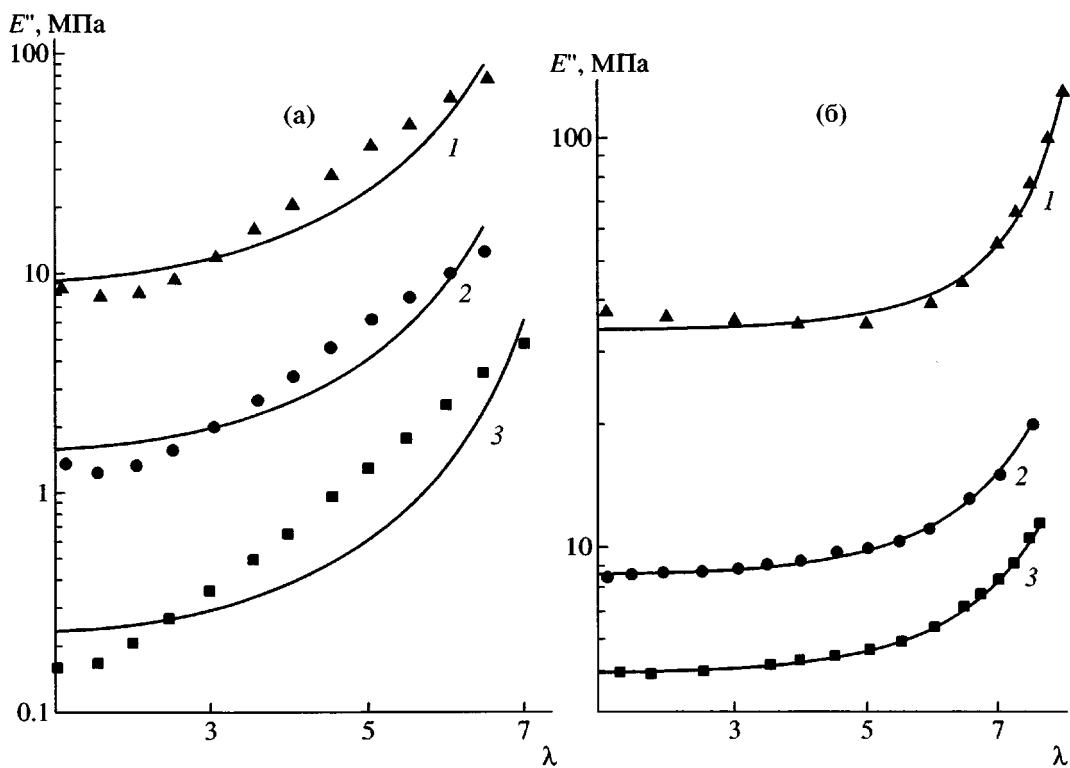


Рис. 1. Зависимости модуля потерь от кратности растяжения вулканизированного НК (а) и БК (б), измеренные Мэзоном [26] при частоте 1 кГц и разной температуре, а также рассчитанные по формуле (20) с параметрами, приведенными в таблице. а: $T = -20$ (1), 0 (2) и 50°C (3); б: $T = 0$ (1), 20 (2) и 30°C (3).

влияние кристаллизации можно описать как снижение параметра E_G'' в формуле (20). С другой стороны, кристаллизация, вызванная растяжением, может привести к некоторому росту параметра v_0 , поскольку образующиеся кристаллиты можно рассматривать как новые узлы в сетке [1, 2]. Процессы иммобилизации цепей и образования новых узлов действуют в противоположную сторону, возможно, поэтому зависимости $E''-\lambda$ при различных температурах схожи (рис. 1а). Можно отметить также сходство зависимостей $E''-\lambda$ для резин из НК и некристаллизующегося бутадиен-стирольного каучука [27]. Тем не менее кристаллизация при растяжении вулканизированного НК может быть ответственной за расхождения между теорией и экспериментом, видимые на рис. 1а.

Наиболее ярко различия между НК и БК проявляются в значениях параметра p . Представляет интерес сравнение этих значений с результатами, полученными в опытах по дифракции синхротронного излучения в сильно растянутых резинах [25]. В опытах были определены массовые доли

кристаллической, ориентированной аморфной (Φ_{OA}) и неориентированной аморфной (Φ_{UA}) фаз при 0°C . Нашему параметру неоднородности p должен соответствовать параметр $p_D = \Phi_{OA}/(\Phi_{OA} + \Phi_{UA})$. Конечно, нужно учитывать различия в рецептурах резин и в критериях отнесения цепей к одной из двух групп. Поэтому найденное для вулканизированного БК значение $p = 0.19$ можно считать согласующимся с $p_D = 0.32$. На настоящем этапе не имеет смысла обсуждать причины, по которым значение $p = 1$ для вулканизатов НК (таблица) существенно отличается от $p_D = 0.11$, поскольку таких причин может быть много, и в том числе – упрощенность принятой модели.

Степень растяжения цепей в недеформированном состоянии v_0 – это также структурный параметр, квадрат которого близок по смыслу к “параметру порядка”, определяемому методом ЯМР [30, 31]. Знание v_0 позволяет рассчитать по формулам (12) и (13) степень растяжения цепей в деформированном состоянии и оценить силы, растягивающие их. В модели FENE (соотношение (15)) сила, действующая на концы цепи и, следователь-

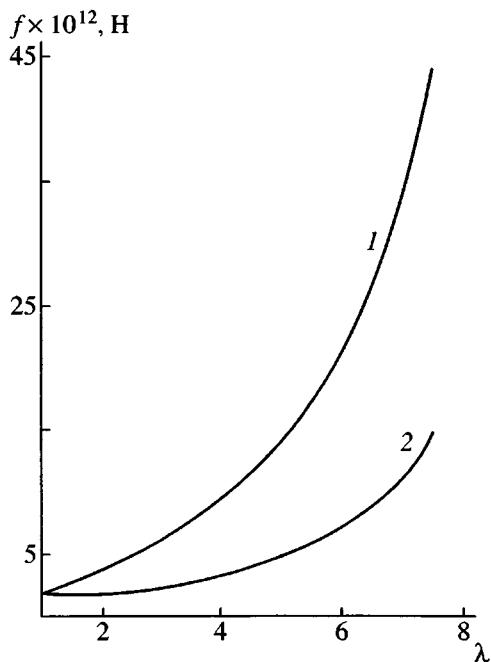


Рис. 2. Силы, действующие на “вертикальные” $f(v)$ (1) и “наклонные” $f(v^*)$ (2) цепи в растянутом в λ раз вулканизованном БК при 30°C и $v_0 = 0.16$ (таблица).

но, ориентирующая связи в главной цепи, имеет вид

$$f(v) = Kv/(1 - v^2), \quad (21)$$

где

$$K = C_G a_m \quad (22)$$

и коэффициент упругости гауссовой цепи определен соотношением (8).

Для демонстрации возможностей анализируемого метода оценим на основании найденного параметра v_0 силы натяжения несущих нагрузку цепей в деформированном вулканизате БК. Пусть $n_m \gg 1$ – число связей С–С в субцепи, соединяющей соседние бусины в цепи ПИБ. Тогда средний квадрат расстояния между концами субцепи можно выразить через характеристическое отношение (параметр жесткости) C_∞ :

$$\langle a^2 \rangle_0 = C_\infty n_m l^2 \quad (23)$$

($l = 0.153$ нм – длина связи). Пренебрегая малым содержанием изопреновых единиц в БК, приравняем величину a_m длине отрезка цепи ПИБ из n_m

связей, находящегося в транс-конформации. Данные о геометрии ПИБ из работы [32] дают

$$a_m = 0.89 n_m l \quad (24)$$

Из соотношений (8), (22)–(24) следует

$$K = 2.67 k_B T / C_\infty l \quad (25)$$

Существенно, что K не зависит от n_m . На основании вычисленных Suter с соавторами [32] значений характеристического отношения для ПИБ принимается $C_\infty = 6.7$. Подстановка этой величины в формулу (25) дает $K = 1.1 \times 10^{-11}$ Н при 30°C . На рис. 2 приведены величины сил натяжения “вертикальной” $f(v)$ и “наклонной” $f(v^*)$ цепей в растянутых резинах из БК при 30°C , рассчитанные по соотношениям (12), (13) и (21). Можно предположить, что разность $f(v) - f(v^*)$ характеризует ширину распределения сил, растягивающих несущие нагрузку цепи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные примеры демонстрируют возможности изучения наиболее растянутых (несущих нагрузку) цепей в деформированных эластомерах по данным о зависимости модуля потерь от кратности статического растяжения. Уникальность предлагаемого метода по сравнению с другими способами изучения полимерных сеток заключается в его чувствительности только к негауссовым (нелинейным) свойствам полимерных цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
2. Mark J.E., Erman B. Rubberlike Elasticity. A Molecular Primer. New York: Wiley, 1988.
3. Бородин И.П., Хазанович Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2121.
4. Бородин И.П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1302.
5. Borodin I.P., Khazanovich T.N. // Polymer. 1986. V. 27. № 7. P. 1044.
6. Бородин И.П., Хазанович Т.Н., Боднева В.Л. // Инж.-физ. журн. 2003. Т. 76. № 3. С. 112.
7. Хазанович Т.Н. // Механика полимеров. 1969. № 6. С. 980.

8. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М: Изд-во иностр. лит., 1963.
9. Гомлиб Ю.Я., Салихов К.М. // Акуст. журн. 1963. Т. 9. № 2. С. 301.
10. Kloczkowski A., Mark J.E., Frish H.L. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 14. P. 3481.
11. Mondello M., Grest G.S., Webb III E.B., Peczak P. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 2. P. 798.
12. Öttinger H.C. Stochastic Processes in Polymeric Fluids. Berlin: Springer, 1996.
13. Гомлиб Ю.Я., Даринский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 10. С. 2296.
14. Гомлиб Ю.Я., Даринский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 77.
15. Flory P., Rehner J., jr. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 11. P. 512.
16. Stockmayer W.H., Gobush W., Chikahisa Y., Carpenter D.K. // Disc. Faraday. Soc. 1970. № 49. P. 182.
17. Даринский А.А., Гомлиб Ю.Я., Люлин А.В., Неелов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1148.
18. Неелов И.М., Люлин А.В., Торчинский Ф.И., Даринский А.А., Кук Р. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1394.
19. Rzebak R., Zimmerman W. // Eur. Lett. 2002. V. 59. № 5. P. 779.
20. Dusek K., Prins W. // Adv. Polym. Sci. 1969. V. 6. P. 1.
21. Панюков С.В. // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 58. № 2. С. 114.
22. Vilgis T.A., Heinrich G. // Macromol. Theory Simul. 1994. V. 3. № 2. P. 271.
23. Гомлиб Ю.Я., Гуртовенко А.А., Kilian H.-G. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 3. С. 496.
24. Патлажан С.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 1029.
25. Toki S., Hsiao B.S. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 16. P. 5915.
26. Mason P. // J. Appl. Polym. Sci. 1961. V. 5. № 16. P. 428.
27. Meinecke E.A. // Rheol. Acta. 1971. V. 10. № 2. P. 302.
28. Sasaki N., Uchiumi T., Sugo Y., Nishida N. // Polym. Bull. 1984. V. 12. № 3. P. 215.
29. Diaz Calleja R., Riande E., Guzmán J. // Polymer. 1988. V. 29. № 12. P. 2203.
30. Cohen Addad J.P. // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 1993. V. 25. P. 1.
31. Saalwächter K., Ziegler P., Spyckerelle O., Haidar B., Vidal A., Zommer J.-U. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 6. P. 3468.
32. Suter U.W., Saiz E., Flory P.J. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 8. P. 1317.

Superposition of Large Static and Small Oscillating Strains as a Method for Studying Polymer Networks

V. L. Bodneva*, I. P. Borodin, and T. N. Khazanovich***

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginaya 4, Moscow, 119991 Russia

**Kostroma State Technological University,
ul. Dzerzhinskogo 17, Kostroma, 156005 Russia

Abstract—The experimental measurements of loss moduli of elastomers extended by a factor of λ were analyzed. Based on the existing molecular theory applicable in the transition frequency zone between glassy and rubbery states, the dependence of loss modulus on λ was calculated. A simplified model of a heterogeneous network in which the chains are divided into two groups was accepted. The first group consists of highly extended chains with nonlinear dependence of tensile forces on the end-to-end distances (non-Gaussian chains). These chains can be called load-bearing. The chains of the second group remain in the linear extension region even at large λ values. It was assumed that the load-bearing chains form Flory–Rehner–Treloar micronetworks consisting of four chains. To describe the chain dynamics in the transition zone, the models of beads and FENE springs were used. A nonlinear FENE model gives a qualitative description of the effects of the finite extensibility of chains. By comparing the calculated dependences with the experimental data obtained by Mason, a fraction of load bearing chains and their draw ratio in an the unstrained state were determined and the forces acting on the bonds in these chains at different λ values were estimated. Hence it follows that the measurements of strain dependences of loss modulus of stretched elastomers can give a unique information on the load-bearing chains in polymer networks.