

ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И НЕАФФИННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ В СШИТЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ

В.М. Чернов, А.В. Булгаков

Проведен импульсный ЯМР-эксперимент и найдена зависимость второго момента M_2 остаточного диполь-дипольного взаимодействия от степени растяжения λ сшитого эластомера. Теоретические зависимости $M_2(\lambda)$, построенные на основе традиционных предположений о том, что функция распределения расстояний между химическими сшивками является гауссовой, а деформация - аффинной, не совпадают с экспериментальными. Учет неаффинности деформации образца, являющейся следствием распределения плотности химических сшивок, и замена гауссовского распределения цепей на ланжевенковское позволили добиться полного совпадения теоретических и экспериментальных зависимостей второго момента от степени растяжения.

Ключевые слова: ядерная магнитная релаксация, эластомер, одноосное растяжение, неаффинная деформация, распределение, сшивка.

Введение

Одними из наиболее информативных методов исследования крупномасштабных движений молекул и состояния сетки химических сшивок в сшитых эластомерах являются методы ядерной магнитной резонансной спектроскопии и релаксометрии. Среди них особый интерес представляют исследования в образцах, подвергнутых деформации растяжения [1-5]. Анализ результатов работ [1-3] по измерению времени поперечной релаксации и второго момента в сшитых эластомерах показал, что зависимости полученных параметров от степени растяжения оказываются слабыми и не согласуются с теоретическими [4-6], построенными на основе предположений о том, что функция распределения расстояний между химическими сшивками является гауссовой, полные контурные длины всех цепей сетки одинаковы и деформация является аффинной.

Целью данной работы является проведение нового эксперимента по снятию спада поперечной намагниченности и определению второго момента остаточного диполь-дипольного взаимодействия в зависимости от степени растяжения и объяснение полученных результатов на основе введения в рассмотрение ланжевенковской функции распределения вместо гауссовой и на учете неаффинности деформации образца.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили 4 образца полиизопренового каучука СКИ-3, вулканизованного серой с концентрацией 1 мол. %. Один из них служил в качестве исходного, а 3 подвергались различной степени одноосного растяжения. Растянутые образцы готовились следующим образом. После соответствующего растяжения полосы исходной резины фиксировались зажимами и помещались внутрь полости, которая заполнялась эпоксидной смолой. После суточной выдержки и отверждения смолы из полученного бруска вырезалась центральная часть длиной -20 мм, которой путем слесарной обработки придавалась форма цилиндра. Образующая цилиндра была параллельна оси растянутого образца, а его диаметр был несколько меньшим внутреннего диаметра пробирки спектрометра. При помещении полученной таким образом капсулы внутрь пробирки, а последней - в датчик спектрометра, ось растяжения образца оказывалась направленной поперек магнитного поля спектрометра.

Во всех исследуемых образцах с помощью импульсной последовательности Хана на резонансной частоте протонов 25 МГц были сняты спады поперечной намагниченности (СПН). Во избежание нарушения целостности эпоксидной оболочки капсулы эксперименты проводились только

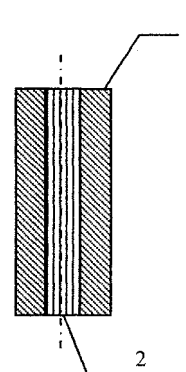


Рис. 1. Капсула с образцом: 1 – оболочка из затвердевшей эпоксидной смолы, 2 – растянутый вдоль оси симметрии образец каучука

при одной температуре 21,5 °С. Для нахождения времени затухания в области высокотемпературного плато T_2^{nn} СПН исходного образца был представлен в виде

$$A_2(t) = \exp\left(-\frac{t}{T_2^6}\right) A_2^{nn}(t), \quad (1)$$

где T_2^6 – время, описывающее быстрые мелкомасштабные (сегментальные) движения, $A_2^{nn}(t)$ – спад поперечной намагниченности в области плато времени затухания поперечной намагниченности. После деления полученного при высоких температурах $A_2^{nn}(t)$ на $A_2(t)$ при комнатной температуре в исходном образце было найдено время T_2^6 . Оно оказалось равным 2,5 мс. Принимая согласно [2, 3], что T_2^6 при растяжении не изменяется, из полученных в эксперименте $A_2(t)$ по уменьшению в e раз были получены значения T_2^{nn} в растянутых образцах. Для проверки правомерности такой методики расчета T_2^{nn} один из образцов со степенью растяжения $\lambda = 2$ был нагрет до 80 °С. Оказалось, что измеренное в эксперименте время T_2^{nn} (1,42 мс) практически совпадает с рассчитанным (1,45 мс). Второй момент остаточного диполь-дипольного взаимодействия рассчитывался как $M_2^{90^\circ} = \frac{2}{(T_2^{nn})^2}$ для гауссового СПН. Верхний индекс 90° – угол α между направлением вытяжки \vec{N} и полем \vec{H}_0 .

Результаты и обсуждение

Найденные значения T_2^{nn} и $M_2^{90^\circ}$ для каждой степени растяжения приведены в табл. 1. В нашей работе проведен также анализ данных работы [3], в которой авторы осуществляли растяжение образца натурального каучука вдоль направления внешнего магнитного поля \vec{H}_0 . Второй момент $M_2^{0^\circ}$ был найден авторами из β -эхо-функции. Верхний индекс 0° – угол α между направлением вытяжки \vec{N} и полем \vec{H}_0 . В табл. 2 приведены данные работы [3].

Таблица 1
Значения T_2^{nn} , $M_2^{90^\circ}$ и M_{2i} в зависимости от растяжения λ в нашем эксперименте

λ	1	2,0	3,0	4
T_2^{nn} , мс	1,6	1,4	1,2	1,0
$M_2^{90^\circ} \times 10^{-6}$, с ⁻²	0,73	0,96	1,5	2,0
$M_{2i} \times 10^{-6}$, с ⁻²	0,73	1,15	1,86	2,45

Таблица 2
Значения $M_2^{0^\circ}$ и M_{2i} в зависимости от растяжения λ в эксперименте [3]

λ	1	1,05	1,18	1,40	1,53	1,75	2,14	2,48	3,03	3,33	3,96
$M_2^{0^\circ} \times 10^{-6}$, с ⁻²	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	2,1	2,7	3,5	4,5	6,8	8,3
$M_{2i} \times 10^{-6}$, с ⁻²	1,2	1,28	1,34	1,38	1,45	1,85	2,31	2,93	3,68	5,49	6,54

Значение второго момента определяется как степенью растяжения образца λ , так и углом α . Первое связано с увеличением длин векторов \vec{R} , соединяющих узлы сетки, второе – с ориентирующим фактором, обусловленным преимущественной ориентацией этих векторов вдоль направления вытяжки \vec{N} , происходящих при увеличении λ . Второй момент можно представить в форме [3]

$$M_2^\alpha = 5M_{2i} \left\langle \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right)^2 \right\rangle, \quad (2)$$

где θ – угол между векторами \vec{R} и \vec{N} , $\langle \dots \rangle$ – среднее по распределению θ , M_{2i} – изотропно-порошковый второй момент.

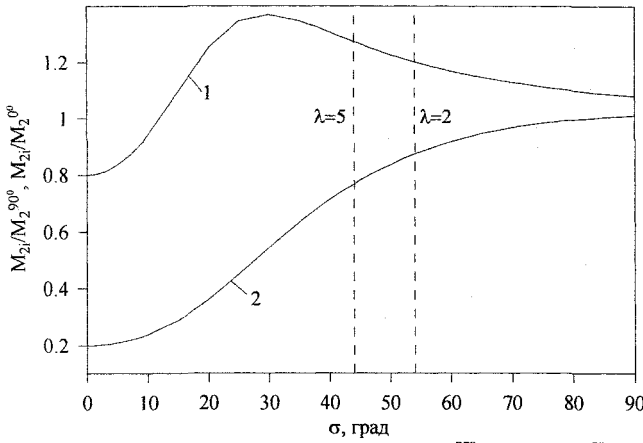


Рис. 2. Зависимости отношений $M_{2i}/M_2^{90^\circ}$ (1) и M_{2i}/M_2^0 (2) от дисперсии σ

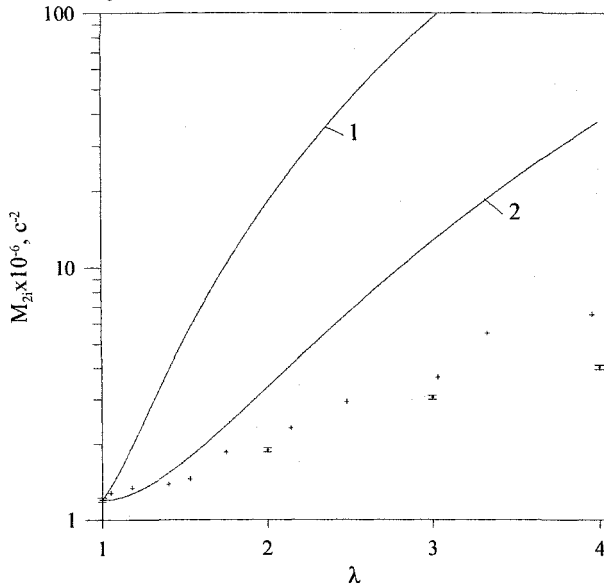


Рис. 3. Зависимость изотропно-порошкового второго момента M_{2i} от степени растяжения λ . Точки – экспериментальные значения, найденные в данной работе (•) и в [3] (+). Сплошные линии – теоретические кривые, полученные в предположении гауссовского (1) и ланжевеновского (2) распределений расстояний между узлами химических сшивок и аффинной деформации образца

На рис. 2 приведен результат расчета отношений вторых моментов $M_{2i}/M_2^{90^\circ}$ и M_{2i}/M_2^0 , проведенного в предположении гауссового распределения углов θ с варьируемой дисперсией σ . В работе [3] экспериментальным путем получено, что растяжениям $\lambda = 5$ и $\lambda = 2$ соответствуют $\sigma = 44^\circ$ и $\sigma = 54^\circ$, обозначенные на рис. 1 вертикальными линиями. Пересечение этих линий с кривыми отношений вторых моментов дает по две реперные точки зависимостей $M_{2i}/M_2^{90^\circ}$ и M_{2i}/M_2^0 от λ . Третьей точкой этих зависимостей служила точка $M_{2i}/M_2^{90^\circ} = M_{2i}/M_2^0 = 1$ при $\lambda = 1$. После проведения через эти точки плавных линий нами были найдены изотропно-порошковые вторые моменты M_{2i} для всех λ в обоих экспериментах (табл. 1 и 2). Как видно из табл. 1 и 2, изотропно-порошковые M_{2i} слабо отличаются от $M_2^{90^\circ}$ и M_2^0 . Это свидетельствует о том, что ориентирующий фактор является слабым и распределение по углам θ близко к равновероятному.

На рис. 3 приведены экспериментальные и теоретическая [7]

$$M_{2i} = \frac{1}{3} \left(\lambda^4 - \frac{2}{3} \lambda + \frac{2}{3} \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (3)$$

зависимости $M_{2i}(\lambda)$. Последняя получена в предположениях гауссовского распределения расстояний между узлами химических сшивок и аффинной деформации образца. Для удобства сравнения полученных данных нами была проведена процедура масштабирования так, чтобы как экспериментальные точки, так и теоретическая кривая выходили

из одной и той же точки при $\lambda = 1$ эксперимента [3]. Как видно из этого рисунка, теоретическая зависимость $M_{2i}(\lambda)$ (кривая 1) значительно более сильная, чем экспериментальные.

Одной из причин несоответствия между теорией и экспериментом, как мы полагаем, является использование в классической теории упрощенной модели гауссовых цепей, которая применима только тогда, когда расстояние между узлами цепи много меньше контурной длины молекулы, что имеет место только при слабых растяжениях ($\lambda < 2$). В более общем случае, как показано Куном и Грюном [10], необходимо использовать ланжевеновские цепи, для которых второй момент остаточного диполь-дипольного взаимодействия в отсутствие растяжения в соответствии с [9] должен быть записан в виде

$$M_2 = M_2^{rl} \left(1 - \frac{3L(\beta)}{\beta} \right)^2 \quad (4)$$

В выражении (4)

$$L(\beta) = \text{cth } \beta - \frac{1}{\beta} = \frac{R}{nl} \quad (5)$$

где L – функция Ланжевена, $\beta = \arg L\left(\frac{R}{nl}\right)$ – обратная функция Ланжевена, а M_2^{rl} – второй момент жесткой решетки, n – число сегментов Куна в цепи сетки, l – длина сегмента.

При деформации сетки химических швовек вектор \vec{R} переходит в новый вектор \vec{R}' . При условии, что имеет место сохранение объема, \vec{R} и \vec{R}' связаны друг с другом следующим образом [7]:

$$R^{2'} = R^2 \left(\frac{1}{\lambda} + \cos^2 \theta \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \right), \quad (6a)$$

когда деформация растяжения происходит вдоль внешнего магнитного поля и

$$R^{2'} = R^2 \left(\frac{1}{\lambda} + \sin^2 \theta \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \right), \quad (6b)$$

если растяжение осуществляется поперек внешнего магнитного поля. Полагая, что распределение по θ является равновероятным, получаем средние значения $\langle \cos^2 \theta \rangle = \langle \sin^2 \theta \rangle = 1/3$. С учетом этого после подстановки (6a) и (6b) в (4) для M_{2i} имеем

$$M_{2i} = M_2^{rl} \left(1 - \frac{3L \left(\arg L \left(\frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{3} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)} \right) \right)}{\arg L \left(\frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{3} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)} \right)} \right)^2. \quad (7)$$

На рис. 3 приведена функция (7) (кривая 2). Видно, что замена упрощенной модели гауссовских цепей на ланжевенские дает на порядок лучшее соответствие между теорией и экспериментом. Тем не менее, различие между теоретическими и экспериментальными зависимостями остается значительным.

Мы считаем, что основной причиной несогласия теории с экспериментом является распределение густоты химических швовек по объему образца и, как следствие, неаффинность деформации образца при его растяжении. В процессе производства одни части образца сшиваются в большей степени, другие – в меньшей. Представим далее образец каучука как совокупность однородных образцов, отличающихся друг от друга степенью сшивания. Пусть плотность химических швовек ν изменяется вдоль оси растяжения образца непрерывно от $\nu^{(1)}$ до $\nu^{(m)}$. Из найденной в работе [9] связи $\nu \sim \sqrt{M_2}$ следует, что в качестве функции плотности распределения следует выбрать функцию $p(\sqrt{M_2})$. Тогда после введения обозначения $\sqrt{M_2} = u$ результирующий СПН $A_2^\lambda(t)$ при растяжении образца в λ раз должен иметь вид

$$A_2^\lambda(t) = \int_{u^{(1)}}^{u^{(m)}} p(u) \exp \left(- \frac{t^2}{\frac{2}{u^2 \lambda^{x(u)}(u)}} \right) du, \quad (8)$$

где $\lambda^{x(u)}(u)$ определяется из графика теоретической зависимости второго момента для ланжевенских цепей (рис. 3, кривая 2) как отношение второго момента при растяжении λ ко второму моменту без растяжения. Для каждой степени растяжения по уменьшению сигнала $A_2^\lambda(t)$ в e раз определялось время поперечной релаксации T_2^λ , а затем рассчитывался второй момент M_{2i}^λ .

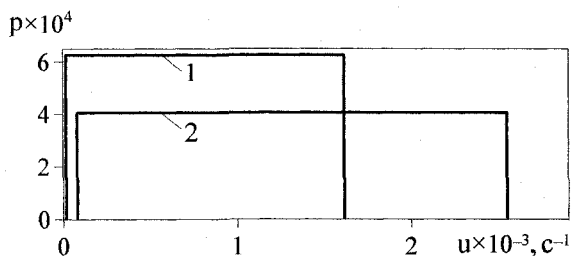


Рис. 4. Функция плотности вероятности $p(u)$ для зависимостей $M_{2i}(\lambda)$, полученных в данной работе (1) и в [3] (2)

Для нахождения закона изменения степеней растяжения $\lambda(u)$ вдоль оси деформации образца, мы исходили из того, что наша система находится в равновесии – сила, прикладываемая к любому элементу образца имеет одно и то же значение. Из связи силы с механическим напряжением H и закона сохранения объема образца получаем

$$\frac{d\left(\frac{H}{\lambda}\right)}{du} = 0. \quad (9)$$

С другой стороны, из теории упругости каучука [8] следует, что приложенное напряжение связано со степенью растяжения соотношением

$$H = G\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right), \quad (10)$$

где $G = \frac{\gamma\rho RT}{M_c}$, γ – числовой коэффициент, величина которого зависит от особенностей структуры сетки, R – газовая постоянная, T – температура, M_c – молекулярная масса части молекулы, лежащей между последовательно расположенными точками поперечных сшивок, ρ – плотность полимера. Используя полученную в работе [9] связь между M_2 и M_c

$$M_{2i} \sim \frac{1}{M_c^2}, \quad (11)$$

выражение (10) переписется в виде

$$H \sim u\left(\lambda^2(u) - \frac{1}{\lambda(u)}\right). \quad (12)$$

После введения обозначения $\frac{u\left(\lambda^2(u) - \frac{1}{\lambda(u)}\right)}{\lambda(u)} = \xi$ система уравнений для нахождения $\lambda(u)$ примет вид

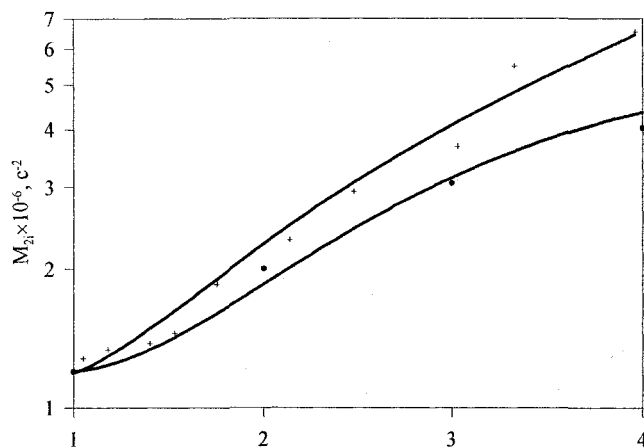


Рис. 5. Зависимость второго момента M_{2i} от степени растяжения λ образца. Точки – экспериментальные значения, полученные в данной работе (•) и взятые из работы [3] (+). Сплошные линии – теоретические кривые, полученные в предположении ланжевеновского распределения расстояний между узлами химических сшивок и учета неаффинности деформации образца

$$\begin{cases} \frac{d\xi}{du} = 0 \\ \lambda = \int_{u^{(1)}}^{u^{(m)}} p(u)\lambda(u) du \end{cases} \quad (13)$$

При осуществлении подгонки теоретической зависимости $M_{2i}(\lambda)$ к экспериментальной было установлено, что подбор функции $p(u)$ – процедура неоднозначная. Необходимо учитывать форму СПН и подбирать физически реальные значения вторых моментов при растяжении. Наиболее простыми и, в то же время, удовлетворяющими этим требованиям являются прямоугольные распределения, изображенные на рис. 4. Найденные для них теоретические зависимости $M_{2i}(\lambda)$ представлены на рис. 5.

Основной результат данной работы - факт неаффинности деформации сшитого полимерного образца находится в явном противоречии с классической теорией упругости каучуков [8, 10]. Мы полагаем, что это противоречие разрешается тем, что выявленная нами неаффинность касается только микроуровня, определяемого средним расстоянием между сшивками. Таким образом, мы констатируем, что на микроуровне деформация образца является неаффинной, а на макроуровне - аффинной.

Выводы

Использование модели ланжевеновских цепей вместо гауссовых дает на порядок лучшее соответствие между теоретическими и экспериментальными зависимостями $M_2(\lambda)$. В то же время различие между этими зависимостями остается весьма значительным.

Основной причиной несогласия теории с экспериментом является распределение густоты химических сшивок по объему образца и, как следствие, неаффинность деформации образца при его растяжении.

Учет неаффинности деформации, осуществленный подбором распределения густоты сшивок по объему образца позволил добиться полного совпадения теоретических и экспериментальных зависимостей второго момента остаточного диполь-дипольного взаимодействия от степени растяжения.

На микроуровне деформация образца является неаффинной, а на макроуровне - аффинной.

Литература

1. Федотов, В.Д. Влияние растяжения и набухания на затухание поперечной ядерной намагниченности в сшитых каучуках / В.Д. Федотов, В.М. Чернов // Высокомолекулярные соединения. - 1979. - Т. (Б)XXI, № 3. - С. 216-220.
2. Чернов, В.М. Ядерная магнитная релаксация и молекулярные движения в аморфных полимерах: дис. ... канд. физ.-мат. наук / В.М. Чернов. - Казань, 1980. - 240 с.
3. Callaghan, P.T. Molecular Ordering and the Direct Measurement of Weak Proton-Proton Dipolar Interactions in a Rubber Network / P.T. Callaghan, E.T. Samulski // *Macromolecules*. - 1997. - V. 30. - P. 113-122.
4. Contributions to the Total Orientation of Deformed Elastomers Arising from the Network Structure and Chain Interactions As Measured by NMR / M.E. Ries, M.G. Brereton, P.G. Klein *et al.* // *Macromolecules*. - 1999. - V. 32, № 15. - P. 4961-4968.
5. Klein, P.G. The dynamics and physical structure of polymers above the glass transition - transverse relaxation studies of linear chains, star polymers and networks / P.G. Klein, M.E. Ries // *Progr. in Magn. Res. Spectr.* - 2003. - V. 42. - P. 31-52.
6. Марченков, В.В. Теоретическое исследование влияния молекулярных движений на ЯМР-спектры аморфных полимеров // автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук / В.В. Марченков. - М., 1987. - 23 с.
7. Warner, M. Nuclear Magnetic Resonance Line Shape from Strained Gaussian Networks / M. Warner, P.T. Callaghan, E.T. Samulski // *Macromolecules*. - 1997. - V. 30. - P. 4733-4736.
8. Трелоар, Л. Физика упругости каучука / Л. Трелоар. - М., 1953. - 240 с.
9. Влияние сетки химических сшивок на спин-спиновую релаксацию в сшитых набухших полимерных системах / Ю.Я. Готлиб, М.И. Лифшиц, В.А. Шевелев и др. // *Высокомолекулярные соединения*. - 1976. - Т. (А)XVIII, № ю. - С. 2299-2303.
- Ю. Kuhn, W. Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe / W. Kuhn, F. Grun // *Kolloid-Zeitschrift*. - 1942. - V. 101. - P. 248-271.

Поступила в редакцию 16 мая 2010 г.

NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION AND NONAFFINE DEFORMATION IN CROSS-LINKED ELASTOMERS

A pulsed NMR-experiment was carried out and the dependence of the second moment M_2 of the residual dipole-dipole interaction on the stretch ratio X of cross-linked elastomer was established. The theoretical dependencies $M_2(\lambda)$ calculated on the basis of traditional approaches saying that function of interval distribution between chemical cross-links is Gaussian and the deformation is affine, do not agree with the experimental data. The account of the nonaffine deformation of the sample which is a consequence of the distribution of density of chemical cross-links, and replacement of distribution of the Gaussian chains by the Langevin ones allowed to achieve full coincidence of the theoretical and experimental dependences of the second moment on the stretch ratio.

Keywords: nuclear magnetic relaxation, elastomer, uniaxial extension, nonaffine deformation, distribution, cross-link.

Chernov Vladimir Mikhailovich is Cand.Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Radiophysics and Electronics Department, Chelyabinsk State University

Чернов Владимир Михайлович - кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра радиофизики и электроники, Челябинский государственный университет.

e-mail: chernov@csu.ru

Butakov Anatoly Vladimirovich is a post-graduate student, Radiophysics and Electronics Department, Chelyabinsk State University

Бутаков Анатолий Владимирович - аспирант, кафедра радиофизики и электроники, Челябинский государственный университет.

e-mail: anatol912@rambler.ru