Письма в ЖЭТФ, том 58, вып.2, стр.114 - 118

НЕОДНОРОДНОСТИ КАК РЕЗУЛЬТАТ РАСТЯЖЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

С.В.Панюков

Физический институт им.П.Н.Лебедева РАН
117924 Москва, Россия

Поступила в редакцию 19 мая 1993 г.

С помощью метода реплик вычислена функция ориентационного распределения цепей полимерных сеток, подвергнутых заданному растяжению или набуханию.

Завораживающий успех классической теории высокоэластичности [1,2] привел к широкому распространению представления об аффинности растяжения цепей полимерной сетки пропорциональному изменению размеров образца. В отсутствие неоднородностей в условиях синтеза распределение плотности в такой сетке остается однородным даже после ее аффинного растяжения. Гипотеза аффинности была поставлена под сомнение современными нейтронными экспериментами [3], для объяснения которых привлекалась модель сетки, состоящей из кластеров с повышенной плотностью сшивок и "дырок" между ними. При растяжении сетки кластеры аффинно расходятся друг относительно друга, не меняя при этом своей формы и размеров.

Вследствие неоднозначности трактовки нейтронные эксперименты не столько прояснили физическую картину растяжения сеток, сколько ужесточили позиции различных исследователей, часть которых приписывает наблюдаемые эффекты обычным термодинамическим флуктуациям плотности пространственно-однородных сеток [4]. Наряду с общетеоретическим интересом вопрос о наличии неоднородностей является фундаментальным и с точки зрения промышленного синтеза полимерных материалов с заданными упругими и прочностными характеристиками. Вероятность разрыва цепочки, состоящей из l звеньев размера a, можно характеризовать ее степенью растяжения $h_\mu = R_\mu^2/2a^2l$, где R_μ – расстояние между концами цепи (ее сшивками с другими цепями сетки) вдоль направления координатных осей $\mu = x, y, z$.

В этой работе мы вычислим функцию ориентационного распределения

$$w_l(h_\mu) = \langle \prod_\mu \delta(h_\mu - R_\mu^2/2a^2l) \rangle \qquad (1)$$

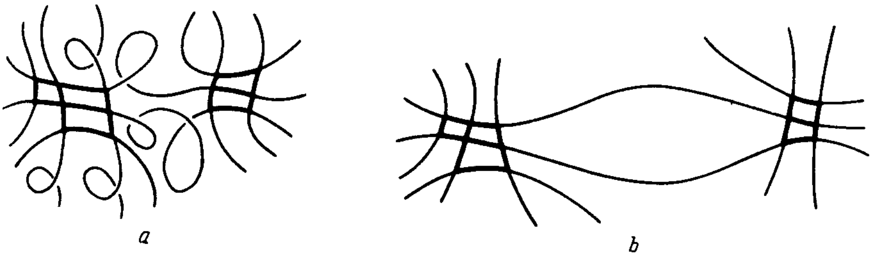
гауссовых цепей фантомных сеток, полученных путем мгновенной сшивки (вулканизации) линейных цепочек в пространственно-однородной "начальной" системе. Усреднение в (1) производится по гиббсовской мере и по всем цепям сетки. Вследствие случайного характера образования сшивок такие цепи имеют различную длину l. Функция распределения (1) описывает также данные по ядерному магнитному резонансу. Для определения модуля потерь эластомеров [5] ее следует усреднить по функции распределения $f(l) = \bar{l}^{-1}\exp(-l/\bar{l})$ чисел l звеньев элементарных цепей сетки.

Полученное нами выражение для сетки, растянутой относительно условий синтеза в λ_μ раз вдоль осей $\mu = x, y, z$,

$$w_l(h_\mu) = \int_0^\infty d\sigma P(\sigma) \prod_\mu \left(\frac{\alpha_\mu}{\pi h_\mu}\right)^{1/2} \exp(-\alpha_\mu h_\mu), \tag{2}$$

$$\alpha_\mu = (\sigma + a^2 l)/(\sigma + a^2 l \lambda_\mu^2), \qquad \int_0^\infty d\sigma P(\sigma) = 1,$$

поддерживает предложенную в [3] качественную модель сетки. Функция $P(\sigma)$ имеет смысл вероятности распределения кластеров по среднему квадрату их размеров $\sigma = \langle R_{cl}^2 \rangle$. Короткие цепочки с размером $a^2 l \ll \sigma$ входят в состав таких кластеров, и в соответствии с (2) они не деформируются при растяжении сетки. Достаточно длинные цепи с $a^2 l > \sigma$, расположенные в промежутках между кластерами, испытывают аффинную деформацию. Как показано на рисунке, однородное в условиях синтеза распределение плотности становится существенно неоднородным при растяжении такой сетки.



Случайно сшитые полимерные сетки в начальной системе в условиях синтеза (a) и в конечной растянутой системе в условиях эксперимента (b). Жирными линиями выделены короткие цепочки входящие в состав слабо деформирующихся кластеров

Для нахождения функций распределения (1) введем их производящую функцию

$$W_t(k_\mu) = \langle \sum \exp(-tl + i \sum_\mu k_\mu h_\mu) \rangle = -\frac{1}{T} \frac{dF(\epsilon)}{d\epsilon}\bigg|_{\epsilon=0}, \tag{3}$$

где сумма идет по всем цепям сетки и T – температура. Мы обозначили через $F(\epsilon)$ свободную энергию сетки, в которой каждая цепочка характеризуется функцией G^ϵ распределения расстояний между ее концами:

$$G_l^\epsilon(\mathrm{R}) \equiv G^0 + \epsilon G' = (2\pi a^2 l)^{-3/2} \exp(-R^2/2a^2 l) \cdot$$
$$\cdot [1 + \epsilon \exp(-tl + i \sum_\mu k_\mu R_\mu^2 / 2a^2 l)]. \tag{4}$$

Химическая структура вулканизированной сетки характеризуется набором чисел $\mathrm{s} = \{s_i^j\}$, определяющих номера s_i^j звеньев сшивок цепей i и j. В случае равновесного сшивания вероятность заданного набора s пропорциональна статистической сумме $Z^0(\mathrm{s})$ системы в условиях синитеза

$$p(\mathrm{s}) = \frac{z^N}{N!} \frac{w^{N_c}}{N_c!} Z^0(\mathrm{s}) / \sum_{NN_c} \int d\mathrm{s} \frac{z^N}{N!} \frac{w^{N_c}}{N_c!} Z^0(\mathrm{s}), \tag{5}$$

где z и w – активности мономерных звеньев и сшивок, а N и N_c – их числа. Усредняя свободную энергию сетки с вероятностью (5), находим

$$F(\epsilon) \equiv -T \sum_{NN_c} \int ds p(\mathrm{s}) \ln Z^{\epsilon}(\mathrm{s}) = \left. \frac{dF_m(\epsilon)}{dm} \right|_{m=0}, \tag{6}$$

$$\exp[-F_m(\epsilon)/T] = \sum_{NN_c} \int ds \frac{z^N}{N!} \frac{w^{N_c}}{N_c!} Z^0(\mathrm{s})[Z^{\epsilon}(\mathrm{s})]^m. \tag{7}$$

Для упрощения вычислений пренебрежем взаимодействием звеньев полимерных цепей. Тогда при целых m каждая цепочка вносит в (7) вклад, равный усредненному по длине l цепи произведению соответствующих корреляционных функций (4) реплик $k = 0, 1, ..., m$:

$$G_m(\mathrm{X}) = \int_0^l dl f(l) G_l^0(\mathrm{x}^0) G_l^{\epsilon}(\mathrm{x}^1) ... G_l^{\epsilon}(\mathrm{x}^m), \qquad f(l) = z^l. \tag{8}$$

Заметим, что выражение (7) является рядом теории возмущений по параметру w функционального интеграла:

$$\exp[-F_m(\epsilon)/T] = \int D\varphi \exp \left\{ -\int dX \left[\frac{1}{2} \varphi G_m^{-1} \varphi - \frac{w}{4} \varphi^4 \right] \right\}. \tag{9}$$

Здесь компоненты вектора X являются совокупностью координат $(\mathrm{x}^0, \mathrm{x}^1, ..., \mathrm{x}^m)$ всех реплик. Учет взаимодействия в каждой из них сводится к добавлению энергий взаимодействия звеньев в (9) и к перенормировке средней длины $\bar{l} = |\ln z|^{-1}$ цепей в (8). Такие перенормировки не существенны при вычислении функций (3).

В пренебрежении флуктуациями поля $\varphi(\mathrm{X})$ интеграл (9) вычисляется методом перевала. В случае $\epsilon = 0$ имеется автомодельное решение перевальных уравнений со спонтанно нарушенной трансляционной симметрией [6]:

$$\varphi(\mathrm{X}) = (w\bar{l})^{-1/2} \chi[(\mathrm{X}^{\perp})^2 / 2a^2 \bar{l}], \tag{10}$$

которое зависит только от компонент $\mathrm{X}^{\perp}$ вектора X, перпендикулярных направлениям

$$\mathrm{E}_x = (\mathrm{e}_x, 0, 0), \qquad \mathrm{E}_y = (0, \mathrm{e}_y, 0), \qquad \mathrm{E}_z = (0, 0, \mathrm{e}_z),$$
$$\mathrm{e}_{\mu} = (1, \lambda_{\mu}, ..., \lambda_{\mu}) / (1 + m\lambda_{\mu}^2)^{1/2}. \tag{11}$$

Безразмерная функция $\chi(t)$ в (10) является при $m \to 0$ решением уравнения

$$t\chi''(t) = \chi(t) - \chi^3(t), \quad \chi(0) = 1, \quad \chi(t \to \infty) \propto t^{1/4} \exp(-2t^{1/2}). \tag{12}$$

Подставляя полученное решение (10) в (9), в первом порядке по ϵ находим

$$F_m(\epsilon) - F_m(0) = -\frac{\epsilon T}{2} \sum_{k=1}^{m} \int d\mathrm{X} \varphi G_m^{-1} G'^k G_m^{-1} \varphi = -\frac{\epsilon T}{2w^2} \sum_{k=1}^{m} \int d\mathrm{X} \varphi^3 G'^k \varphi^3, \tag{13}$$

где при получении второго равенства было использовано перевальное условие (9), а функция G'^k определена в (4) с $\mathrm{R} = \mathrm{x}^k$. Интеграл (13) вычисляется переходом в фурье-представление. Фурье-компонента функции $\varphi^3(\mathrm{X})$ (10) в пределе $m \to 0$ равна $(w\bar{l})^{-3/2}\kappa(q)$, где

$$\kappa(q) = 1 - aq(2\bar{l})^{1/2} \int\limits_0^\infty dx \chi^3(x) J_1[aqx(2\bar{l})^{1/2}] \tag{14}$$

и $J_1(x)$ - функция Бесселя. Введем также функцию $P(\sigma)$ с помощью преобразования Лапласа:

$$\int\limits_0^\infty d\sigma P(\sigma) e^{-\sigma q^2} = \kappa^2(q). \tag{15}$$

В выражении (13) сумма сводится к умножению на m. Поэтому в соответствии с (6) коэффициент перед множителем $-\epsilon m T$ совпадает с искомой производящей функцией (3). Выполняя в (3) обратное преобразование Лапласа по t и Фурье по k_μ, находим окончательное выражение (2).

Отметим существенное количественное отличие результатов строгого расчета от качественной модели [3]. В [3] предполагалось, что кластеры имеют размеры, большие по сравнению с характерным размером $a\bar{l}^{1/2}$ элементарной ячейки сетки. В действительности число таких кластеров экспоненциально мало:

$$P(\sigma) = \frac{\text{const}}{a^2\bar{l}} \left(\frac{a^2\bar{l}}{\sigma}\right)^{1/3} \exp\left[-\frac{3}{2} 9^{2/3} \left(\frac{\sigma}{a^2\bar{l}}\right)^{1/3}\right]. \tag{16}$$

Для нахождения асимптотики (16) мы рассматривали $\kappa(q)$ как аналитическую функцию комплексной переменной $z = q^2$. Ее мнимая часть при $z < 0$ в пределе $|z| \to 0$ находится вычислением интеграла (14) методом перевала с помощью асимптотики $t \to \infty$ функции $\chi(t)$ (12). Сравнивая результат вычислений с соответствующим перевальным значением интеграла (15), получаем (16). При $\sigma = 0$ функция $P(\sigma)$ достигает максимума $P(0) = 9(\chi'(0))^2/2a^2\bar{l}$, который находится из уравнений (14) и (15) в пределе $z \to \infty$. Дифференцируя эти уравнения по z при $z = 0$, находим среднеквадратичный размер кластера:

$$\langle R_{cl}^2 \rangle \equiv \int\limits_0^\infty d\sigma\sigma P(\sigma) = 2a^2\bar{l} \int\limits_0^\infty dx x \chi^3(x) \approx 0,2a^2\bar{l}. \tag{17}$$

Таким образом, большинство кластеров имеют размер, малый по сравнению с характерным размером ячейки сетки.

Итак, мы показали, что растяжение случайно сшитых сеток приводит вследствие нарушения аффинности к появлению в них сильных пространственных неоднородностей. В то же время упругость таких сеток хорошо описывается [6] классической теорией высокоэластичности, основанной на гипотезе аффинности. Таким образом, макроскопическая упругость не отражает достаточно сложного характера растяжения полимера. Это связано с рассмотрением гауссовых сеток, свободная энергия которых выражается только через первый момент $\langle h_\mu \rangle$ распределения (1), который согласно (2) является линейной функцией λ_μ^2. В случае достаточно сильных деформаций $\lambda_\mu > \bar{l}^{1/2}$ становятся существенными высшие моменты этого распределения, и упругие характеристики сетки зависят от ее микроструктуры. Пространственные неоднородности появляются также [7] и при растяжении слабосшитых сеток с $\bar{l} > N_e \sim 200$, когда следует принимать во внимание эффекты топологических ограничений.

Автор выражает благодарность Т.Н.Хазановичу за полезные обсуждения.

---

1. H.M.James and E.Guth, J. Chem. Phys. **2**, 455 (1973).
2. P.Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1971.
3. J.Bastide, L.Leibler, and J.Prost, Macromolecules **23**, 1821 (1990).
4. Y.Rabin and R.Bruinsma, Europhys. Lett. **20** (1), 79 (1992).
5. I.P.Borodin and T.N.Khazanovich, Polymer **27**, 1044 (1986).
6. С.В.Панюков, Письма в ЖЭТФ **55**, 583 (1992).
7. С.В.Панюков, ЖЭТФ **96**, 604 (1989).