

УПРУГОСТЬ ПЕРКОЛЯЦИОННЫХ СЕТОК

С.В.Панюков

Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН

117924 Москва, Россия

Поступила в редакцию 22 сентября 1993 г.

После переработки 7 октября 1993 г.

Принято считать, что упругость перколяционных сеток корректно описывается с помощью аналогии с проводимостью случайной сетки сопротивлений. Мы показали, что учет взаимодействия мономеров сетки существенно изменяет ее упругость по сравнению с результатом этой аналогии.

Перколяционная модель служит основой для количественного описания полимерных сеток, синтезированных в отсутствие растворителя. Вследствие универсальности скейлинговых законов она описывает также любые сетки, полученные вблизи порога гелеобразования. Упругость таких сеток обычно изучается в рамках аналогии с проводимостью случайной сетки сопротивлений [1]. Эта аналогия не учитывает взаимодействий мономеров, которые играют существенную роль в реальных сетках. В условиях синтеза эти взаимодействия частично экранируются [2] кластерами конечных размеров. В эксперименте такие кластеры вымываются и экранировка отсутствует. Из-за сильного отталкивания мономеров фрактальная размерность бесконечного кластера изменяется от величины $D_0 = 2,5$ в условиях синтеза до значения $D = 2,1$. В этой работе мы покажем, что учет этого эффекта существенно изменяет упругие свойства сетки по сравнению с задачей о проводимости бесконечного кластера.

Воспроизведем сначала результаты аналогии с проводимостью в отсутствие взаимодействия между мономерами сетки. В условиях синтеза она имела плотность $\Phi_0 \sim (p - p_c)^\beta$ и состояла из V_0/R_0^d элементарных ячеек, $R_0 \sim (p - p_c)^{-\nu}$ – размер одной ячейки. Здесь V_0 – объем d -мерной системы, p – вероятность образования связи, а $\beta = \nu(d - D_0)$ и ν – критические индексы. При $d = 3$ имеем $\beta = 0,44$ и $\nu = 0,88$.

Упругая энергия сетки плотности Φ , растянутой в $\lambda = (\Phi_0/\Phi)^{1/d}$ раз при температуре T , равна [3]

$$F_{el}(\Phi) \approx T \left(\frac{V_0}{R_0^d} \right) \left(\frac{\lambda R_0}{R} \right)^2, \quad (1)$$

где R – равновесный размер ячейки, "вырезанной" из сетки. Формула (1) есть просто закон Гука, примененный к каждой из ячеек, растянутых до размера $x = \lambda R_0$. Упругая энергия ячейки при таком растяжении есть Tx^2/R^2 . В задаче об электропроводности сетки сопротивлений энергия элементарной ячейки имеет аналогичный вид: U^2/r , где напряжение U на этой ячейке играет роль ее смещения x в задаче об упругости. Таким образом, величина R^2 аналогична сопротивлению r элементарной ячейки сетки размера R_0 . Зависимость сопротивления $r(x_0)$ между двумя точками перколяционного кластера от расстояния x_0 между ними определяется скейлинговым выражением [4]

$$r(x_0) \sim x_0^{\varphi/\nu}. \quad (2)$$

В случае $d = 3$ кроссоверный показатель $\varphi = 1, 12$. При $x_0 = R_0$ находим из (2)

$$R^2 \sim \tau(R_0) \sim R_0^{\varphi/\nu}. \quad (3)$$

Подстановка соотношения (3) в (1) приводит при $\Phi = \Phi_0$ к искомому выражению для модулей упругости сдвига μ и растяжения E :

$$\mu \approx E \approx F_{el}/V_0 \sim T(p - p_c)^{t_0}, \quad t_0 = (d - 2)\nu + \varphi, \quad (4)$$

где при $d = 3$ показатель проводимости равен $t_0 = 2, 0$.

Покажем, как изменится результат (4) при учете изменения фрактальной размерности D перколяционного кластера на масштабах, малых по сравнению с радиусом корреляции ξ . Величина ξ и число g мономеров на масштабе ξ находятся из соотношений

$$g \sim \xi^D, \quad g = \Phi \xi^d. \quad (5)$$

Первое из них есть просто определение фрактальной размерности D . Второе удобнее понять, если определить через $g'(x) = \Phi x^d$ среднее число мономеров сетки в заданном объеме x^d , а через $g(x) \sim x^D$ — число мономеров, которые связаны с заданным мономером путем, полностью лежащим в объеме x^d . При малых $x < \xi$ величина $g(x) > g'(x)$ и экранировка взаимодействия отсутствует. На больших масштабах $x > \xi$ непосредственно связанные мономеры составляют лишь малую часть всех мономеров, $g(x) < g'(x)$. Поэтому их взаимодействие друг с другом эффективно экранируется. Таким образом, радиус экранировки $x = \xi$ находится из условия $g = g'$ (5).

Применяя соотношение (3) к масштабам x , большим по сравнению с ξ , на которых взаимодействие заэкранировано, получаем

$$R^2 \sim \xi^2 (L/g)^{\varphi'/D_0\nu}, \quad L \sim R_0^{D_0}, \quad (6)$$

где L — число мономеров элементарной ячейки сетки. В отличие от случая (3) кроссоверный показатель φ' в (6) не содержит флуктуационных поправок. Физической причиной таких поправок являются флуктуации плотности бесконечного кластера [4]. При наличии взаимодействия эти флуктуации подавлены на масштабах, больших по сравнению с ξ , и показатель φ' равен среднеполевому значению $\varphi' = 1$. Вследствие малости флуктуаций на масштабах $x > \xi$ упругая энергия сетки определяется среднеполевым выражением (1) с коэффициентом упругости R^{-2} (6), перенормированным за счет флуктуаций плотности с масштабами $x < \xi$. Подставляя выражение (6) в (1), находим с помощью соотношений (5) модуль упругости сдвига (кручения) растянутой сетки объема $V = V_0 \Phi_0/\Phi$:

$$\mu \approx F_{el}/V \sim T(p - p_c)^t \Phi^{s/q}, \quad t = (d - 2)\nu D_0/d + \varphi', \quad (7)$$

$$s = d\nu D_0/D - t, \quad q = D_0\nu(d - D)/D.$$

В отличие от формулы (4), которая справедлива только при $\Phi = \Phi_0$, в выражении (7) мы учли зависимость модуля упругости также и от плотности сетки.

Полная свободная энергия сетки

$$F(\Phi) = F_{el}(\Phi) + F_{int}(\Phi), \quad F_{int}(\Phi) \approx VT/\xi^d \quad (8)$$

равна сумме упругого вклада (7) и вклада F_{int} , который учитывает взаимодействие мономеров сетки: каждая флуктуационная ячейка объема ξ^d вносит вклад $\approx T$. Подчеркнем, что взаимодействия мономеров приводят к эффектам двух типов: а) на масштабах $x < \xi$ они изменяют фрактальную размерность D перколяционного кластера и б) на масштабах $x > \xi$ они подавляют флуктуации плотности, что приводит к среднеполевому выражению для показателя φ' (6) и к возможности среднеполевого представления свободной энергии (8) в виде суммы упругого и энергетического вкладов. Поскольку энергия взаимодействия F_{int} (8) зависит только от полной плотности Φ , она не вносит вклада в модуль сдвига (7), который определен на деформациях сетки, сохраняющих ее объем V . Дифференцируя $F(\Phi)$ (8) по Φ , находим модуль изотропного сжатия сетки:

$$E \approx F_{int}/V = T\Phi^{d/(d-D)}. \quad (9)$$

Отметим, что он не зависит от близости p к перколяционному порогу p_c и существенно превышает модуль сдвига (7).

Значительный интерес для экспериментаторов представляет равновесное значение плотности $\Phi = \Phi_{c,q}$ геля, "плавающего" в избытке растворителя, которое находится из условия минимума по Φ свободной энергии сетки (8). Условие минимума соответствует простой физике: фрагменты сетки стремятся разойтись по возможности дальше, пока их взаимное отталкивание не уравновесится силой упругости растянутых цепей:

$$\Phi_{c,q} \sim (p - p_c)^q. \quad (10)$$

Входящий в выражение (10) показатель q определен в (7). Формула (10) была предложена ранее без вывода в работе [5]. Она аналогична известной теореме Флори [1]: в равновесии устанавливается плотность $\Phi_{c,q}$ мономеров, соответствующая порогу перекрывания, $g = L$, между разбавленным и полуразбавленным растворами перколяционных кластеров. Таким образом, эта теорема справедлива только для перколяционных сеток (см. также [3]).

Итак, из-за наличия взаимодействия мономеров сетки скейлинговые зависимости ее модулей упругости (7) и (9) от p и Φ существенно изменяются по сравнению с классическим результатом (4). Эти зависимости универсальны и должны выполняться также для сеток, полученных вулканизацией линейных цепей достаточно близко к порогу гелеобразования. При $d=3$ находим из (7) $t = 1,7$, $s = 1,3$ и $q = 0,9$, экспериментальное значение $t \approx 1,7$ [6]. Отличие показателя q от результата $q \approx 1,1$ работы [5] связано с использованием нами уточненного значения фрактальной размерности D .

-
1. П. де Жен. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
 2. M. Doi and S.F. Edwards, Theory of Polymer Dynamics, Oxford University Press, Oxford, 1986.
 3. С.В. Панюков, ЖЭТФ 98, 668 (1990).
 4. А.В. Harris and T.C. Lubensky, Phys. Rev. B13, 6964 (1987).
 5. M. Doi, E. Bouchaud, and G. Jannink, Macromolecules 19, 1955 (1986).
 6. C. Peniche-Covacs, S. Dev, M. Gordon et al., Faraday Disc. (Chem. Soc.) 57, 165 (1974).