

УДК 541.64:539.3

## УПРУГОСТЬ СИЛЬНО ЗАЦЕПЛЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК И ГЕЛЕЙ: ОБЗОР МОДЕЛЕЙ И ТЕОРИЯ НЕАФФИННЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

© 2023 г. С. В. Панюков<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук  
117924 Москва, Ленинский пр., 53, стр. 19, Россия

<sup>b</sup>Московский физико-технический институт  
141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9, Россия

\*e-mail: s.panyukov@gmail.com

Поступила в редакцию 02.03.2023 г.

После доработки 24.05.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2023 г.

Приведен обзор основных моделей фантомных и топологически зацепленных полимерных сеток. Развита теория анизотропной и неаффинной деформации набухших, а также подсушенных (при частичном удалении растворителя) сильно зацепленных полимерных сеток в атермическом и  $\theta$ -растворителях. Показано, что при слабых анизотропных деформациях подсушенной сетки трубка зацеплений состоит из фрактальных петлевых глобул. В  $\theta$ -растворителе слабые деформации сетки приводят к уменьшению перекрытия петлевых глобул без изменения их размеров. Деформации набухших сеток, а также сильные деформации подсушенных сеток описываются моделью скользящей трубки зацеплений. Выведен эффективный гамильтониан, определяющий энтропию фрактальных петлевых глобул. На его основе показано, что топологические ограничения могут быть описаны с помощью аналогии полимер–квантовая диффузия. Продемонстрирована связь между топологическими и квантовыми зацеплениями.

DOI: 10.31857/S2308114723700310, EDN: HXDKTD

### ВВЕДЕНИЕ

Мой интерес к физике полимерных сеток был в значительной степени инициирован работами И.Я. Ерухимовича. Обычно в моем “твердотельном” окружении задачи физики “мягких тел” воспринимались на уровне реакции известного физика: “Фу, какая гадость” [1]. Но мне повезло: попавшая в руки кандидатская диссертация Игоря [2] вдохновила меня на применение теории поля в полимерных задачах. При таком подходе известные методы решения твердотельных задач открывали новые перспективы для изучения полимерных проблем.

1. Каждой конфигурации разветвленных полимеров можно поставить в соответствие диаграмму Фейнмана некоторой нелинейной теории поля. Этот подход был развит в диссертации Игоря. И вместо кропотливого вычисления индексов симметрии полимерных молекул за нас начинают работать универсальные методы квантовой теории поля.

2. В твердых телах флуктуации обычно описываются в приближении случайных фаз, которое было успешно применено Игорем для описания слабо заряженных полиэлектролитов [3, 4]. Дан-

ный подход уже считается классикой физики заряженных полимеров.

3. Изучение фазовых переходов из неупорядоченной фазы в периодическую кристаллическую решетку показало, что флуктуации в формирующейся сверхструктуре подавлены [5]. Это наблюдение позволило описать микрофазное расслоение в полимерах [6], теория которого успешно развивалась в большом числе работ Игоря [7, 8].

4. В системе разветвленных полимерных молекул может происходить переход золь–гель. В рамках сделанных приближений Игорь предсказал, что данный переход в термообратимых физических гелях является фазовым переходом первого рода [9, 10]. В то же время теоретико-полевое рассмотрение предсказывает, что такой “перколяционный” переход не относится к фазовым переходам, столь привычным и обсуждаемым в статистической физике, поскольку в точке перехода никакие термодинамические величины не имеют особенностей [11]. Но разобраться, почему физика полимеров может быть столь отличной от физики твердого тела, мы не успели...

В настоящей статье мы обсудим также аналогию постоянных (захваченных в условиях приго-

товления) топологических зацеплений с движением заряженной частицы и, кроме того, наличие тесной связи между топологическими и квантовыми зацеплениями, которая позволяет описать временные (transient) топологические зацепления в кольцевых полимерах и сетках.

Совместные с Игорем обсуждения позволяли лучше сформулировать наиболее интересные проблемы, а также привлечь внимание к спорным моментам их решений. Для меня главный урок этих обсуждений заключался в том, что нельзя полагаться только на математический формализм, результат применения которого существенно зависит от сделанных приближений. Используемые математические инструменты не должны мешать пониманию физики явлений. Усложнять — просто, упрощать — сложно, как гласит закон Мейера. Соответственно в данной работе мы в основном будем обсуждать физические концепции, следуя менее строгому, но интуитивно понятному скейлинговому подходу [12]. Со временем появлялись новые интересные задачи, и активность смещалась от первоначальных тем совместных обсуждений, но интерес Игоря к физике полимерных сеток оставался неизменным.

Классическим работам по теории упругости полимерных сеток уже более полувека [13–17], однако каждый год появляются все новые идеи и модели полимерных сеток. Упругость полимерных сеток имеет энтропийное происхождение и является результатом ограничения флуктуаций полимерных цепочек из-за наличия между ними сшивок и “топологических зацеплений” [17, 18]. Физика топологических зацеплений, пожалуй, один из самых “запутанных” разделов физики полимерных сеток. Дело в том, что невозможно дать строгий и конструктивный формализм, адекватно описывающий ее. В связи с этим рассмотрение топологических зацеплений производится обычно с помощью тех или иных плохо контролируемых предположений.

В следующем разделе приведен обзор моделей полимерных сеток и концепций топологических зацеплений. Перед автором не стояла задача “объять необъятное” в попытке описать все модели. Здесь скорее рассматриваются наиболее перспективные (с точки зрения автора) модели с обсуждением их основных достоинств и недостатков. Основное внимание обращается на те физические концепции, которые слабо освещены в литературе. Новые результаты приведены в разделе “Анизотропная деформация топологически зацепленных сеток”: на основе модели скользящих петлевых трубок развивается теория деформации сильно зацепленных сеток. Основные выводы работы суммированы в Заключение.

## ОБЗОР ОСНОВНЫХ МОДЕЛЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Цепи в полимерных сетках обычно сильно перекрываются друг с другом, что позволяет использовать для их описания приближение среднего поля. В данном приближении флуктуации цепей сетки подавляются двумя типами потенциалов: действующим на концы цепей из-за их связности с другими цепочками сетки и топологическим потенциалом, действующим на все мономеры из-за топологического взаимодействия с соседними цепочками. Полимерные сетки классифицируются на незацепленные и зацепленные в соответствии с относительным влиянием этих двух типов потенциалов на флуктуации цепей и результирующую упругость сетки. В незацепленном режиме потенциал сшивок более жесткий, чем топологический потенциал, а в зацепленном режиме основной вклад в упругость сетки вносит топологический потенциал.

### Модели незацепленных сеток

В моделях незацепленных полимерных сеток не учитываются топологические зацепления полимерных цепей, которые могут свободно проходить друг через друга.

**Аффинная модель.** В этой модели предполагается, что расстояния между концами полимерных цепей изменяются аффинно с деформацией сетки, в  $\lambda_\alpha$  раз в направлении осей координат  $\alpha = x, y, z$ . В случае изотропного набухания/сжатия (deswelling) сетки линейный коэффициент деформации равен

$$\lambda = (\phi_0/\phi)^{1/3} \quad (1)$$

( $\phi_0$  и  $\phi$  — объемные доли полимера в условиях приготовления и в деформированном состоянии). При одноосном растяжении объем геля не меняется и равен объему растворителя и полимера в нем. Поэтому коэффициенты деформации в направлениях  $\alpha = x, y$ , перпендикулярных направлению  $z$  растяжения сетки, равны

$$\lambda_x = \lambda_y = \lambda^{3/2} \lambda_z^{-1/2}, \quad \text{при } \lambda_z > \lambda \quad (2)$$

Зависимость напряжения от деформации в аффинной модели имеет вид

$$\sigma = kTv \left( \lambda_z^2 - \frac{1}{\lambda_z} \right), \quad (3)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана и  $T$  — абсолютная температура. Модуль упругости данной модели пропорционален плотности цепей сетки  $\nu$ .

**Фантомная модель.** В более реалистичной модели фантомной сетки [9] концы цепей сетки соединены друг с другом поперечными сшивками. Положения сшивок не зафиксированы в про-

странстве, а могут флуктуировать. Также предполагается что полимерная сетка не имеет замкнутых петель (циклов) конечных размеров, состоящих из цепей сетки. В такой модели все циклы сетки имеют бесконечные размеры (проходят через поверхность сетки).

В приближении среднего поля упругость соседних цепочек учитывается введением потенциала, который действует только на концы рассматриваемой цепочки. Такой потенциал может моделироваться “эффективными цепочками”, каждая из которых соединяет сшивку на конце цепочки с аффинно-деформирующей средой – фоном. Эффективная цепочка описывает упругость бесконечного дерева из цепей, соединяющего концы цепочки с поверхностью сетки [18]. Условием применимости фантомной модели для реальных сеток является большое число поколений  $g \sim \ln O \gg 1$  такого дерева, которое логарифмически зависит от степени перекрытия  $O$  цепей сетки [19].

Полимерные сетки всегда имеют дефекты топологической структуры, такие как циклы и упруго-неэффективные цепочки, присоединенные к сетке только одним концом, а потому не передающие напряжение в сетке [20]. Упругий модуль сдвига данной модели для сеток с дефектами пропорционален разности  $\nu - \mu$  плотностей упруго-эффективных (через которые передается упругое напряжение в сетке) цепочек и сшивок,  $\nu$  и  $\mu$ .

Уменьшение модуля сдвига по сравнению с аффинной моделью при заданной плотности цепей  $\nu$  обычно приписывают вкладу флуктуаций положений сшивок в сетках. Однако можно показать, что модуль упругости не изменится, если флуктуации сшивок полностью запретить [21]. Реальной причиной является меньшее число циклов в фантомной модели по сравнению с аналогичной аффинной моделью (где каждая цепочка формирует индивидуальный цикл). Сдвиговые напряжения в сетках могут передаваться только циклическими структурами, деревья из цепей не в состоянии поддерживать сдвиговую упругость. Именно поэтому модуль сдвига пропорционален числу  $\nu - \mu$  независимых циклов (минимального числа цепей, которое необходимо разорвать для получения односвязной древесной структуры) сетки в единице объема. Зависимость напряжения от деформации для данной модели имеет вид

$$\sigma = kT (\nu - \mu) (\lambda_z^2 - 1/\lambda_z) \quad (4)$$

Отметим, что различие между аффинной и фантомной моделями сетки соответствует различию между моделью твердого тела Эйнштейна (атомы флуктуируют вблизи своих средних положений) и моделью Дебая (соседние атомы соединены упругими связями).

**Циклы в сетке.** Реальные сетки состоят из большого числа сильно перекрывающихся и взаимосвязанных замкнутых циклов конечных размеров. Вклад циклов в подавление флуктуаций цепей сетки можно учесть, введя дополнительную эффективную цепь, соединяющую (шунтирующую) концы цепочки сетки. Модуль сдвига такой сетки вычислен в работе [19] и находится в согласии с результатами компьютерных симуляций [21]. В первом порядке по концентрации циклов результаты этой модели совпадают с вкладом изолированных циклов в модуль упругости сетки, найденным в работах [22, 23].

При сильном растяжении сеток в них образуются и растут трещины. Разрыв сеток происходит из-за разрыва “мостиковых” цепочек, соединяющих противоположные поверхности трещин [24]. Сетки с большим размером петель локально имеют древесную структуру. При их сильном растяжении значительная часть энергии тратится не на разрыв цепочек, а на упругую деформацию деревьев из цепей, присоединенных к концам мостиковых цепочек. Существенно, что энергия может аккумулироваться не в мостиковой цепочке, а в конечном поколении (от нее) деревьев из цепей [25]. Такие сетки обладают высокой прочностью на разрыв.

#### Модели топологических зацеплений

Топологические взаимодействия полимерных цепей сеток приводят к существенным отклонениям от предсказаний фантомных моделей. Регулярный подход к описанию топологических ограничений в полимерах основан на введении топологических инвариантов, которые зависят только от типа топологических зацеплений цепей, но не от конкретных конформаций контуров цепей. Зацепления двух полимерных цепей описываются гауссовым инвариантом, и его величина равна числу топологических зацеплений (linking numbers) этих цепей. Каждой конформации первой цепочки с координатами  $\{\mathbf{x}(s)\}$  мономеров с индексами  $\{s\}$  можно сопоставить траекторию случайного блуждания заряженной броуновской частицы по “времени”  $s$ . Движение такой частицы во внешнем магнитном поле описывается эффективным гамильтонианом [26]

$$H_g[\mathbf{x}, \mathbf{A}] = kT \oint_{c_1} \left[ \frac{3}{2b^2} \left( \frac{d\mathbf{x}(s)}{ds} \right)^2 + ig \frac{d\mathbf{x}(s)}{ds} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}(s)) \right] ds \quad (5)$$

Интегрирование ведется по времени  $s$  движения по контуру  $c_1$  первой цепи. Масса частицы  $M = 3/b^2$  обратно пропорциональна квадрату размера  $b$  Куновского мономера (связи между соседними мономерами). Заряд частицы  $g \sim 1$  опре-

делен как величина, сопряженная числу зацеплений цепочки. На частицу, находящуюся в точке  $\mathbf{x}$ , действует векторный потенциал  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ , который создается “током”, проходящим по контуру  $c_2$  второй цепи

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \oint_{c_2} d\mathbf{x}(s) \times \nabla \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}(s)|} \quad (6)$$

Интегрирование здесь ведется по времени  $s$  движения по контуру  $c_2$  этой цепи. К сожалению, статистическая сумма цепочки с гамильтонианом (5) может быть вычислена только для некоторых простейших конфигураций контура  $c_2$  второй цепочки, см. обзор [27].

Молекулярно-динамическое моделирование конформаций двух зацепленных полимерных цепей позволяет непосредственно наблюдать топологические зацепления между ними [28]. Такие зацепления могут рассматриваться как контакты между усредненными траекториями этих цепей, и визуально они очень похожи на простые узлы между двумя зацепленными веревками. Реальные сетки состоят из большого числа взаимно перекрывающихся цепей с сильно флуктуирующими контурами. Для описания топологических зацеплений цепей в них приходится вводить бесконечную последовательность топологических инвариантов высшего порядка [29]. Из-за возрастающей сложности такого подхода, описание топологически зацепленных сеток возможно только на основе феноменологических моделей, основные из которых будут рассмотрены ниже.

В сетках с топологически зацепленными цепочками число  $N$  мономеров в цепочке (network strand) велико по сравнению с числом мономеров  $N_e$  в сегменте зацеплений (entanglement strand),  $N \gg N_e$ . Метод оценки величины  $N_e$  на основе анализа как локальных, так и глобальных характеристик цепей в расплаве был предложен в работе [30]. Отметим, что характер топологических ограничений зависит не только от условий эксперимента, но и от способа формирования сетки. В дальнейшем мы будем рассматривать только сильно зацепленные сетки как в условиях приготовления, так и в условиях эксперимента.

Наличие зацеплений существенно изменяет зависимость деформации сетки от приложенных к ней сил. В случае одноосной деформации (2) влияние зацеплений характеризуется отношением напряжения  $\sigma$  к его зависимости от коэффициента деформации для аффинной сетки (3)

$$f^*(\lambda_z^{-1}) = \sigma / (\lambda_z^2 - 1/\lambda_z) \quad (7)$$

При этом данное отношение рассматривается как функция обратного коэффициента деформации  $\lambda_z^{-1}$ . Отклонения функции (7) от константы, соответствующей предсказаниям моделей аффинной

и фантомной сеток, характеризуют вклад топологических зацеплений в упругость сетки. В одноосно растянутых сетках (с  $\lambda_z > 1$ ) наблюдаемые отклонения хорошо описываются линейной по  $\lambda_z^{-1}$  функцией Муни–Ривлина [31, 32]

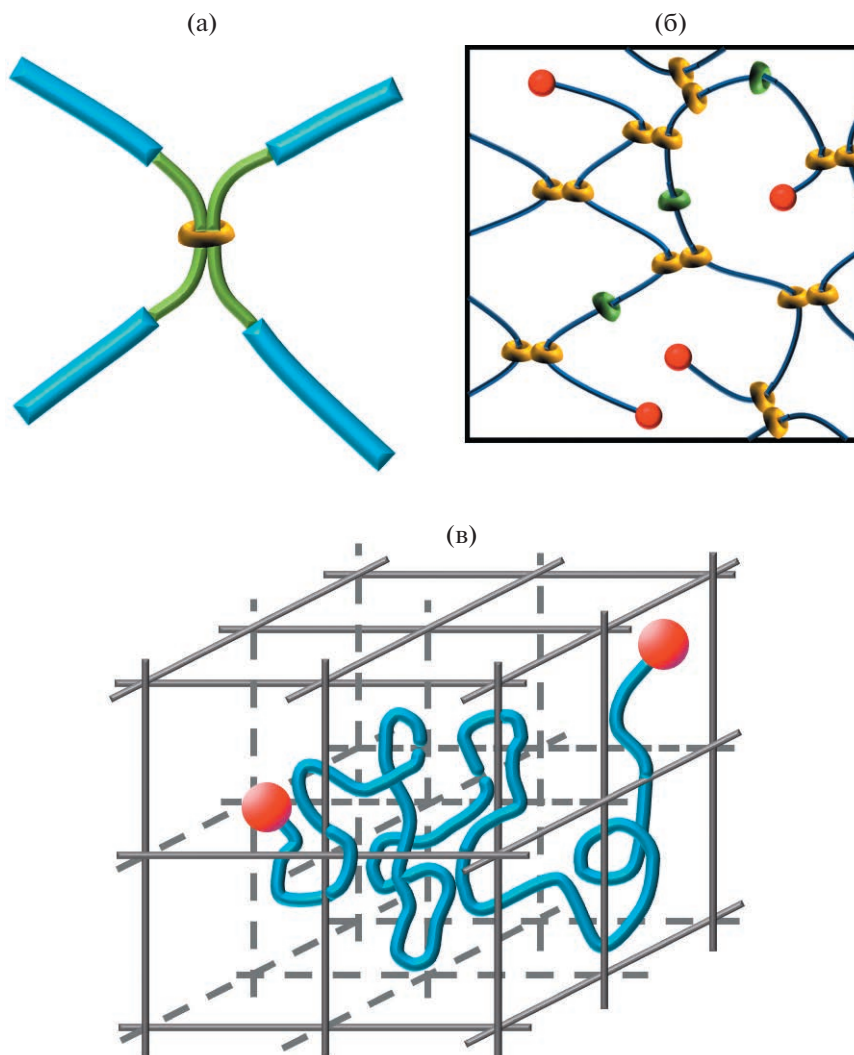
$$f^*(\lambda_z^{-1}) = C_1 + C_2/\lambda_z \quad (8)$$

Коэффициент  $C_2$  равен нулю для моделей аффинной и фантомной сеток. Одно из первых обсуждений зависимости (8) дается в обзоре Присса [33]. Связь макро- и микроскопических свойств полимерных сеток рассматривается в обзоре [34].

**Постоянные и временные зацепления.** Топологические зацепления в сетках бывают захваченными (trapped) и временными (transient). При деформации сетки – ее набухании, сжатию при удалении растворителя, а также анизотропной деформации, число зацеплений, захваченных в структуре сетки при ее сшивании (cross-linking), остается неизменным, поэтому захваченные зацепления называются также постоянными. На масштабе сегмента зацеплений из  $N_e$  мономеров цепочка зацеплена с большим числом соседних цепей (порядка 20 в расплавах). Именно наличие большого числа перекрывающихся цепей позволяет использовать методы теории среднего поля для описания топологических зацеплений в полимерах. Число перекрывающихся цепей существенно зависит от деформации сетки. В растянутых сетках цепочки удаляются друг от друга и их топологическое взаимодействие уменьшается. В сжатых сетках степень перекрытия увеличивается, приводя к появлению новых временных зацеплений.

Временные топологические зацепления распадаются и вновь создаются в процессе термодинамических флуктуаций полимерных цепочек, и их число зависит от деформации сетки. Экспериментально отличие временных зацеплений от постоянных проявляется в отсутствии плато в зависимости модуля упругости расплава полимерных колец от частоты [35, 36]. Такое плато наблюдается в зацепленных полимерных сетках и расплавах линейных цепей и может служить индикатором образования трубки зацеплений.

**Модель скользящих контактов.** В модели скользящих контактов (slip-links) [37, 38] топологические зацепления цепей сетки рассматриваются как дополнительные сшивки – колечки, которые могут скользить вдоль цепочек не более чем на некоторое заданное в модели расстояние относительно своих средних положений (рис. 1а). Модель принимает во внимание изменение положения зацеплений как за счет термодинамических флуктуаций, так и за счет деформации сетки. Однако она вводит в теорию добавочный феноменологический параметр, определяющий мак-



**Рис. 1.** а: В модели скользящих контактов зацепления двух цепей моделируются колечками, которые могут скользить вдоль цепей не более чем на заданное расстояние. б: Сетки со скользящими кольцами. При сшивании кольца случайным образом соединяются попарно. Несшитые кольца показаны зеленым цветом. Кольца могут скользить по цепочке, но не могут проходить друг через друга. Красные бусины на концах цепи представляют собой массивные концевые группы, которые предотвращают соскальзывание колец с цепи. в: Модель цепочки в решетке зацеплений. Полимер не может пересекать ребра этой решетки. Красные бусины обозначают сшивки с другими цепями сетки. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

симальное смещение колечек. Данный параметр не может быть вычислен из микроскопической теории и обычно выбирается из условия наилучшего соответствия конкретному эксперименту, что, конечно, сильно ограничивает предсказательную силу теории.

В реальных сетках цепочка перекрывается на масштабе сегмента зацеплений не с одной цепочкой (как на рис. 1а), а с очень большим их числом. Соответственно коэффициент перекрытия существенно зависит от деформации сетки. Эта зависимость не учитывается в модели скользящих контактов, в которой фиксированы как число ко-

лечек, так и их максимальные смещения вдоль цепей.

**Модель сетки со скользящими кольцами.** При отсутствии ограничений на максимальное смещение колечек, которые, однако, не могут проходить друг друга, модель скользящих контактов описывает уникальные сетки со скользящими кольцами (slide-ring networks). Такие сетки были синтезированы экспериментально [39], и было показано, что они способны растягиваться без разрыва до высоких значений коэффициента растяжения ( $\lambda_{\max} = 13$  в работе [40] против  $\lambda_{\max} \sim 3$  для сеток из обычных сшитых цепей). В данной модели цепочки свободно протягиваются через

кольца и могут перераспределять свою длину (как за счет флуктуаций, так и за счет деформации сетки) между разными сегментами, соединяющими соседние кольца. Решение этой модели в пренебрежении флуктуациями в пространственном положении колец получено в работе [41]. Высокая прочность на разрыв таких сеток связана с тем, что при их сильном растяжении цепочка вытягивается из сегментов, направленных вдоль осей сжатия, в сегменты, направленные вдоль оси максимального растяжения (см. также модель скользящей трубки). Максимальное растяжение  $\lambda_{\max} \sim N^{1/2}$  такой цепочки с длиной  $N$ , равной суммарной длине цепи в таких сегментах, значительно превышает максимальное растяжение одного сегмента в аналогичной сетке с “намертво” сшитыми цепями.

**Модель полимера в решетке зацеплений.** В данной модели топологические ограничения моделируются тем, что полимерная цепь в процессе своего движения не может пересекать препятствия — ребра решетки зацеплений (рис. 16). Конформации цепей сетки могут рассматриваться как траектории случайного блуждания вдоль трех ортогональных направлений решетки. Траектория цепочки в решетке зацеплений содержит незацепленные замкнутые петли, статистика которых изучалась в работе [42]. При вытягивании всех таких петель остается примитивный путь, траектория которого определяет положение трубки зацеплений с диаметром порядка расстояния между препятствиями [42]. Отметим, что эта модель является типичной теорией среднего поля, в которой топологические ограничения, накладываемые цепями друг на друга, моделируются взаимодействием цепей с решеткой препятствий. Взаимодействие характеризуется числами сегментов примитивного пути, направленных вдоль главных осей деформации сетки. Динамика полимерной цепи в решетке препятствий изучалась в работах [43, 44].

При использовании модели полимера в решетке зацеплений для описания упругости полимерной сетки предполагается, что числа сегментов примитивного пути не меняются при ее деформации, а расстояние между препятствиями изменяется аффинно с изменением размеров образца. В работах [45–47] модель полимера в решетке зацеплений была решена в случае, когда шаг случайного блуждания совпадает с расстоянием между препятствиями. Обобщение модели на случай более мелких шагов случайного блуждания предложено в работе [48].

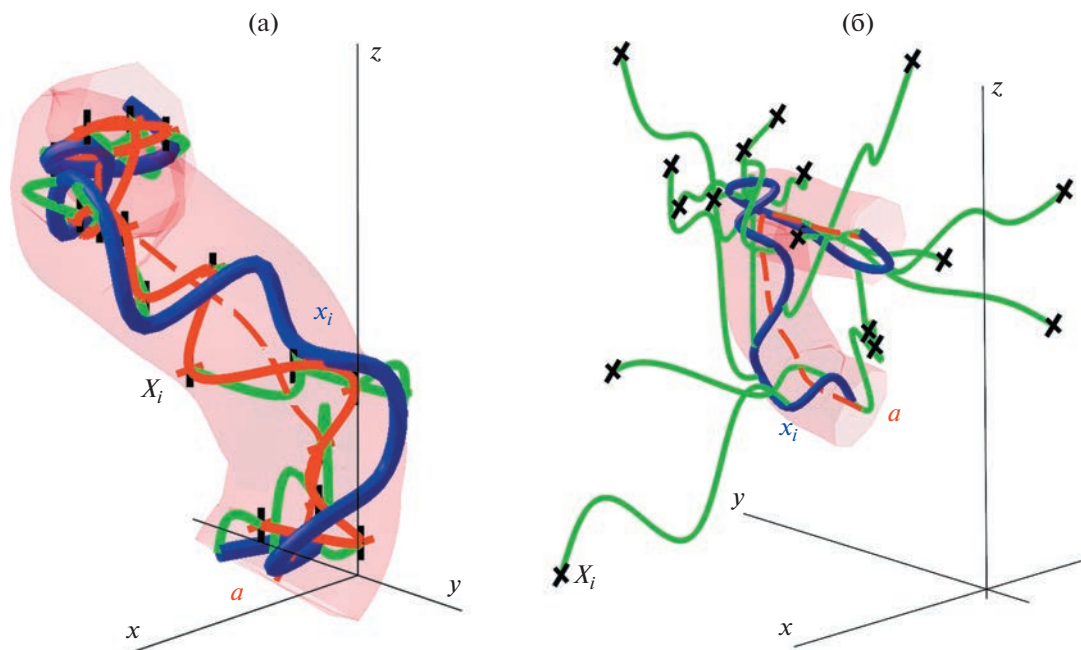
Введение решетки препятствий позволяет моделировать эффект подавления флуктуаций цепей сетки из-за их топологического взаимодействия с окружением. Однако в данной модели внутренние напряжения передаются не соседним

цепочкам сетки, а фиктивной решетке препятствий. В связи с этим она не учитывает локальный баланс напряжений в сетке, который приводит к существенно неаффинной деформации цепей в растянутых сетках. Кроме того, модель принимает во внимание только захваченные зацепления и не учитывает появление временных зацеплений в сжатых сетках.

В деформированной сетке нарушается предполагаемая в модели симметрия между сегментами, направленными вдоль и против направления деформации. Далее, в реальных сетках направление сегментов примитивного пути, вообще говоря, не совпадает с одним из трех направлений деформации сетки. При анизотропной деформации данный эффект приводит к перераспределению сегментов примитивного пути между направлениями растяжения–сжатия, которое также не учитывается в рамках модели. Эти и другие особенности модели полимера в решетке зацеплений привели к необходимости разработки моделей трубки.

**Модели трубки.** Равновесные конформации гибких линейных цепей в расплаве не зависят от наличия топологических ограничений. Топологические зацепления влияют только на динамику полимерного расплава. Для ее описания была предложена модель трубки [49]. В ней предполагается, что флуктуации сильно зацепленной цепочки ограничены объемом трубки. Цепочка может покинуть трубку только через ее концы, поэтому основным механизмом диффузии макромолекул в концентрированных системах является рептационный [12, 50, 51]. В результате флуктуационного движения цепочки вдоль трубки она выползает из нее, формируя новую трубку зацеплений. Оценки параметров трубки из экспериментальных данных обсуждаются в работе [52].

Топологические зацепления в сетчатых полимерах влияют не только на их динамические, но и на равновесные свойства, для описания которых также была использована модель трубки. В сетках топологические взаимодействия между цепочками в силу их взаимной непересекаемости описываются гармоническими “топологическими потенциалами”, ограничивающими флуктуации цепочки, зацепленной с соседними цепями, трубкой зацеплений [53–56]. Первоначально влияние соседних цепей на конформации цепочки предлагалось моделировать на основе упругого потенциала притяжения цепи к ее равновесному положению — каналу [57, 58]. Необходимость модификации такой модели обсуждается в работах [59–62]. Отметим, что топологические потенциалы можно представлять себе в виде “виртуальных цепочек”, соединяющих мономеры цепей сетки в точках  $x_i$  с аффинно-деформирующимся фоном (рис. 2).



**Рис. 2.** Цепочка сетки (синяя) в трубке зацеплений с диаметром  $a$ . Центральная (штриховая красная) линия трубки зацеплений определяет траекторию примитивного пути. Виртуальные цепочки (зеленые) связывают мономеры цепи сетки в точках  $x_i$  с аффинно-деформирующимся фоном в точках  $X_i$  (крестики). а: В модели аффинной трубки виртуальные цепи имеют фиксированную длину и присоединены к мономерам вмороженной в фон первичной цепочки (красная). б: В модели неаффинной трубки длина виртуальных цепочек зависит от деформации, а точки  $X_i$  их присоединения к фону случайно разбросаны в пространстве.

**Модель аффинной трубки.** В классической модели аффинной трубки Эдвардса предполагалось, что точки  $X_i$  присоединения виртуальных цепочек к нефлуктуирующему фону в условиях приготовления следуют траектории примитивной цепи (красная линия на рис. 1а). Такая цепочка вморожена в фон и аффинно деформируется с ним. Виртуальные цепочки удерживают мономеры полимерных цепей близко друг к другу и, следовательно, обеспечивают эффективное притяжение между ними. Притягивающий потенциал виртуальных цепочек локализует флуктуации реальной цепи в трубке зацеплений, centered вдоль аффинно деформируемого примитивного пути (штриховая линия на рис. 2а).

Таким образом, модель предполагает, что до сшивания в сетку цепочки имеют конформации, отличные от идеальных гауссовых цепочек. Кроме того, она не учитывает зависимость топологических взаимодействий между зацепленными цепочками сетки от степени их перекрытия друг с другом, которое существенно зависит от деформацией сетки. При набухании сетки ее цепочки удаляются друг от друга, и их топологическое взаимодействие, описываемое топологическим потенциалом виртуальных цепочек, уменьшается. Следовательно, жесткость топологического потенциала должна уменьшаться с набуханием по-

лимерной сетки при добавлении в нее растворителя и увеличиваться с ее сжатием (deswelling) при удалении растворителя из сетки.

**Модель неаффинной трубки.** Корректный учет конформаций полимерных цепей сетки как в условиях приготовления, так и в деформированном состоянии обеспечивает модель неаффинной трубки [63, 64]. В ней предполагается что точки присоединения (показанные черными крестиками на рис. 2б) виртуальных цепей к фону разбросаны в пространстве случайно и с большой амплитудой по сравнению с диаметром трубки зацеплений  $a$ . Это приводит к эффективному отталкиванию мономеров цепи из-за их оттягивания друг от друга виртуальными цепочками. Координаты  $X_i$  точек присоединения к фону выбираются из условия компенсации в условиях приготовления такого отталкивания и эффективного притяжения мономеров цепи в трубке зацеплений. В результате воспроизводятся “правильные” (гауссовые в случае приготовления в расплаве или  $\theta$ -растворителе) конформации полимерных цепей в условиях приготовления сетки. Координаты центра трубки зацеплений (штриховая линия на рис. 2) определяют траекторию примитивного пути, и в данной модели она деформируется неаффинно с деформацией сетки. В работе [65] предложен компьютерный алгоритм для по-



строения траектории примитивного пути в зацепленных полимерных расплавах. Показано, что максимумы кривизны примитивного пути цепочки сильно коррелируют с контактами между примитивными путями других цепей в соответствии с наивным представлением о топологических зацеплениях.

В модели неаффинной трубки зависимость числа мономеров виртуальных цепей от деформации определяется условием самосогласования. Аналогично решетке зацеплений на рис. 1 в виртуальные цепочки в действительности не существуют; они введены только для описания влияния соседних цепей на конформации цепи сетки. Но в отличие от модели полимера в решетке зацеплений виртуальные цепочки не вносят прямого вклада в упругое напряжение сетки, которое определяется исключительно вкладом реальных цепей сетки [66]. Это условие самосогласования в модели неаффинной трубки учитывает локальный баланс упругих напряжений в сетке. Следующее из него изменение жесткости топологического потенциала с деформацией сетки предполагает возможность того, что даже если цепочки сетки были топологически зацеплены в условиях приготовления, они могут эффективно распутаться при набухании: захваченные в сетке зацепления все еще существуют, но влияние топологического потенциала становится слабее, чем влияние потенциала из-за поперечных сшивок. Предсказания модели неаффинной трубки находятся в согласии с компьютерными симуляциями методом Монте-Карло [67].

Модель скользящей трубки. В случае анизотропного растяжения сетки полимерные цепочки вытягиваются из сегментов трубки зацеплений, направленных вдоль осей сжатия, и втягиваются в сегменты, направленные вдоль оси максимального растяжения. Перераспределение звеньев цепочки между сегментами трубки ограничивается энтропией скольжения топологических зацеплений вдоль цепочек. Этот эффект учитывается в модели скользящей трубки (slip-tube) [68], основные результаты которой были подтверждены экспериментально [69]. Аналитическое решение данной модели может быть получено только приближенно, и в работе [70] модель была переформулирована в терминах стохастических дифференциальных уравнений, более подходящих для моделирования броуновской динамики. Численные симуляции такой динамической “модели скользящих контактов” (Slip-Link Model) демонстрируют, что она хорошо описывает экспериментальные данные по растяжению сеток.

При сжатии полимерных сеток за счет удаления из них растворителя жесткость топологических потенциалов увеличивается, и флуктуации

цепей сетки ограничиваются трубкой меньшего диаметра. Модели неаффинной и скользящей трубок предполагают, что цепочки сетки являются идеальными гауссовыми на масштабах длины порядка диаметра трубки и предсказывают, что количество захваченных зацеплений должно увеличиваться при сжатии сетки [66]. Однако поскольку структура сетки зафиксирована при ее сшивании, число захваченных (постоянных) зацеплений не может превышать их количество в условиях приготовления. Следовательно, добавочные топологические зацепления, появляющиеся при сжатии сетки, могут быть только временными.

**Модели незацепленных колец в расплаве.** Из-за наличия временных топологических зацеплений конформации топологически незацепленных (nonconcatenated) колец в расплаве существенно отличаются [39, 40] от идеальных гауссовых конформаций линейных цепей в зацепленных полимерных растворах и расплавах. В отличие от линейных полимеров кольца находятся в более компактном “топологически стабилизированном состоянии”. Сегмент кольца с числом мономеров  $l$  большим, чем число мономеров  $N_{em}$  сегмента зацеплений, состоит из петель меньшего размера, которые в свою очередь состоят из петель еще меньшего размера и т.д. вплоть до масштаба сегмента зацеплений  $a_{em} = bN_{em}^{1/2}$ . Зацепленные сегменты цепочки имеют размер

$$r(l) \approx a_{em} (l/N_{em})^{1/d_f}, \quad \text{при } N_{em} < l < N. \quad (9)$$

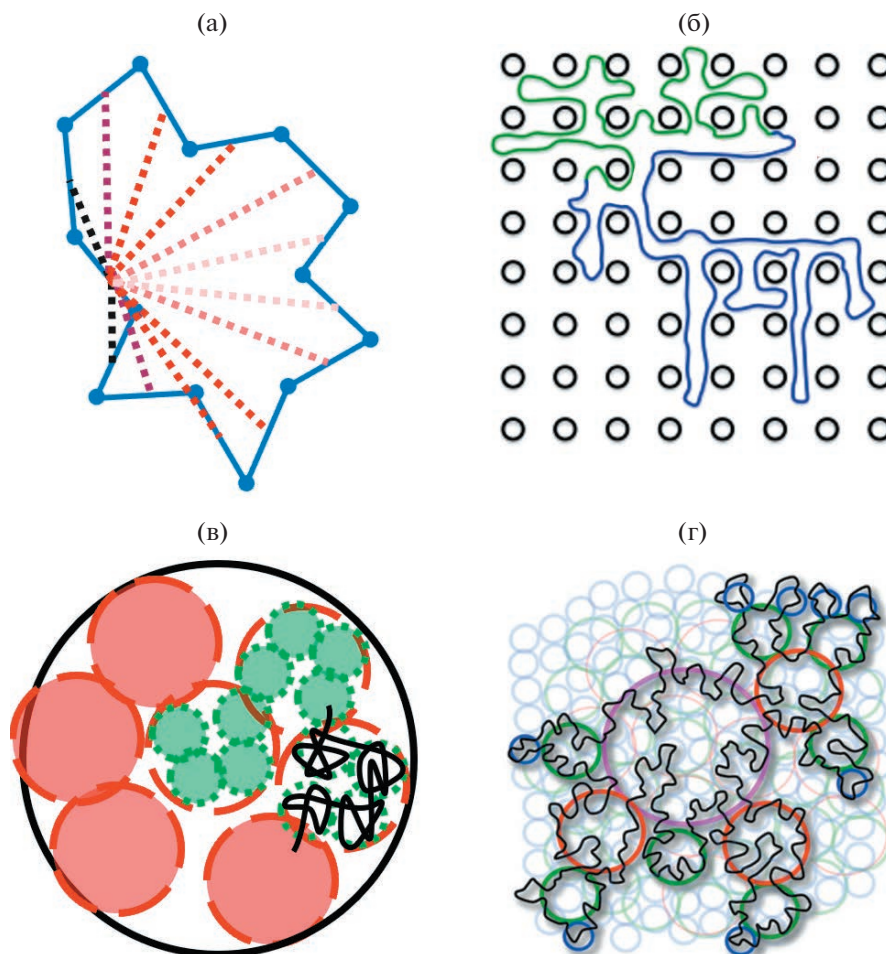
Зависимость  $r(l)$  (9) описывает пространственную укладку полимерного кольца за счет наличия временных топологических зацеплений в фрактальную петлевую глобулу (FLG) с размерностью  $d_f > 2$ . В таком глобулярном состоянии потеряны корреляции между пространственными положениями удаленных вдоль цепи мономеров (см. обсуждение ниже).

Модель дробного броуновского движения (FBM). В работе [71] было предложено рассматривать конформацию цепочки в топологически стабилизированном состоянии как траекторию дробного броуновского движения (FBM). Феноменологически введенный гамильтониан этой модели

$$H_{\text{FBM}}[\mathbf{x}] = \frac{3kT}{2b^2} \oint ds \left( \frac{d\mathbf{x}(s)}{ds} \right)^2 + \frac{kT}{2b^2 N_{em}^{1-2/d_f}} \oint \oint \frac{ds ds'}{|s-s'|^{2/d_f}} \frac{d\mathbf{x}(s)}{ds} \frac{d\mathbf{x}(s')}{ds'} \quad (10)$$

зависит только от векторов связей между ближайшими мономерами,  $\mathbf{x}(s+1) - \mathbf{x}(s) \approx d\mathbf{x}(s)/ds$ , которые играют роль шагов FBM. В уравнении (10) мы добавили к оригинальному гамильтониану [71]



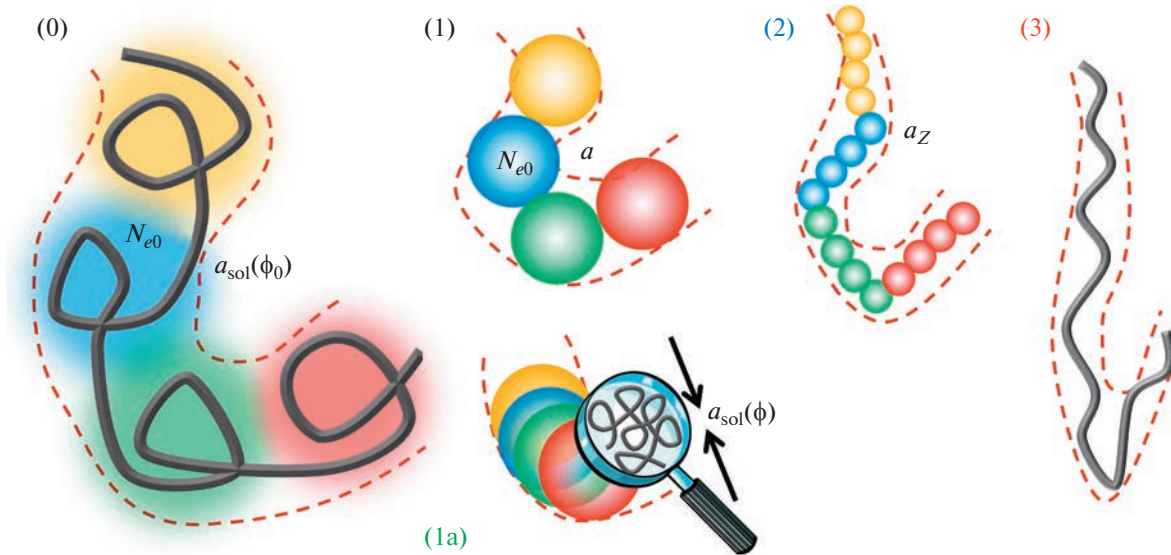


**Рис. 3.** Фрактальные модели полимерных колец в расплаве для учета временных зацеплений. а: В модели дробного броуновского движения связи стягиваются квадратичными потенциалами. б: Двойные петли в модели решеточных животных, “живущих” на решетке зацеплений. в: Самоподобная структура из неперекрывающихся друг с другом подглобул в модели складчатой глобулы. г: Самоподобная структура из взаимно перекрывающихся петель в модели фрактальной петлевой глобулы. Сплошные кружки разного цвета показывают масштабы длины, на которой петли разного размера перекрываются с соседями такого же размера; светлые круги показывают сегменты, с которыми перекрываются петли полимерного кольца, параметр перекрытия сегментов  $O \gg 1$  не зависит от масштаба длины.

первый член, который учитывает отсутствие топологических зацеплений на масштабах, малых по сравнению с сегментом зацеплений  $a_{em}$ .

Обсудим сначала, почему этот гамильтониан описывает процесс ФВМ. Связи  $s$  и  $s'$  стягиваются друг к другу квадратичным потенциалом, величина которого зависит от расстояния  $l = |s - s'|$  по цепочке между ними и пропорциональна косинусу угла между векторами связей (рис. 3а). Поскольку такой потенциал минимален для противоположно направленных векторов связей  $s$  и  $s'$ , на каждом шаге случайного блуждания ФВМ, вероятность возвращения (инверсии) обратно вдоль траектории значительно превышает вероятность движения в прежнем направлении. В результате происходит многократное возвращение траектории ФВМ в уже посещенную область пространства.

Физический смысл феноменологически введенного гамильтониана (10) не обсуждался в работе [70]. Ниже предлагается его интерпретация в рамках аналогии конформаций топологически зацепленных цепей с траекториями движения заряженной частицы (5). Для разъяснения смысла гамильтониана (10) с помощью преобразования Хаббарда–Страттоновича его второго члена введем векторный потенциал  $\mathbf{A}$ . Эффективный гамильтониан, зависящий от переменных  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{A}$ , принимает вид  $H_g[\mathbf{x}, \mathbf{A}] + H_{env}[\mathbf{A}]$ . Гамильтониан  $H_g[\mathbf{x}, \mathbf{A}]$  определяется уравнением (5) с единичным зарядом  $g = 1$  и описывает гауссовую невзаимодействующую цепочку, на связи которой действует внешнее векторное поле  $\mathbf{A}$ . Гамильтониан этого поля,  $H_{env}[\mathbf{A}]$ , определяется по вычисленной с его помощью корреляционной функции



**Рис. 4.** Трубка зацеплений в сжатой и одноосно-деформированной сетке. 0: В условиях приготовления сегмент зацеплений из  $N_{e0}$  мономеров имеет размер  $a_{sol}(\phi_0)$ ; при удалении растворителя сегмент зацеплений сворачивается во фрактальную петлеву глобулу (FLG) на масштабах от  $a_{sol}(\phi)$  до диаметра трубки  $a$ . 1: В атермическом растворителе диаметр трубки изменяется аффинно  $a \approx \lambda a_{sol}(\phi_0)$ . 1a: В  $\theta$ -растворителе диаметр трубки неаффинно изменяется при сжатии сетки,  $a \approx \lambda^{2/3} a_{sol}(\phi_0)$ , и сегменты зацеплений перекрываются друг с другом. 2: При анизотропной деформации сжатой сетки цепочка имеет вид вытянутой струны из фрактальных петлевых глобул (FLG), размер которых уменьшается с коэффициентом растяжения  $\lambda_z$ . (3) При сильном растяжении сетки  $\lambda_z > \lambda_c$  FLG исчезают.

векторного потенциала в точках  $s$  и  $s'$  на контуре цепочки

$$\langle A_\alpha(\mathbf{x}(s)) A_\beta(\mathbf{x}(s')) \rangle_{H_{env}} = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{r^2 (|s - s'|)} \quad (11)$$

Символ Кронеккера  $\delta_{\alpha\beta}$  учитывает независимость флуктуаций вдоль разных направлений  $\alpha, \beta = x, y, z$  в пространстве. Таким образом, гамильтониан (10) модели FBM находится путем усреднения (11) статистического веса  $e^{-H_g[\mathbf{x}, \mathbf{A}]/kT}$  по флуктуациям поля  $\mathbf{A}$ .

Аналогичный гамильтониан внешнего поля  $H_{env}[\mathbf{A}]$  был получен в задаче о полимерном кольце, топологически зацепленном с бесконечной цепочкой, заполняющей с конечной плотностью макроскопический объем [72]. Векторное поле  $\mathbf{A}$  равно сумме вкладов цепей с током внешней среды: скейлинговая зависимость корреляционной функции (11) от  $s - s'$  находится подстановкой векторного потенциала (6) такой цепи в уравнение (11) и усреднением по конформациям рассматриваемой цепочки. Такое усреднение соответствует приближению среднего поля для флуктуирующих фрактальных цепочек.

Итак, мы показали, что модель FBM действительно описывает в приближении среднего поля полимерное кольцо, топологически взаимодействующее со своим окружением. Однако свобод-

ная энергия данной модели равна сумме упругих энергий цепочки и окружающей среды. Чтобы избежать многократного учета вклада тех же цепей в свободную энергию поджатой сетки [69], следует найти энергию только фрактальных глобул, которая не включает в себя вклад их окружения.

**Модель решеточных животных.** Одной из первых для описания конформаций незацепленных полимерных колец была предложена микроскопическая модель решеточных животных [74, 75]. В ней топологические взаимодействия полимеров учитывались с помощью введения в полимерный раствор добавочной решетки зацеплений (см. рис. 1в). Предполагалось, что полимерные кольца в решетке зацеплений образуют деревья с фрактальной размерностью  $d_f = 4$ , состоящие из двойных петель (рис. 3б), поскольку возвращение по контуру кольца происходит по той же траектории, что и движение в прямом направлении. Такое дублирование траектории приводит к большим энтропийным потерям. Цепочке выгоднее образовывать не двойные, а “одинарные” петли. В связи с этим в модели декорированные петель предполагается, что полимерные кольца принимают вид древесных структур, состоящих из скелетной петли, декорированной более мелкими одинарными петлями различных размеров [76].

Модель складчатых глобул. В работе [77] предполагалось, что цепочки сжатых полимерных сеток имеют конформации складчатых глобул. Первоначально идея коллапса линейной цепочки во фрактальную складчатую глобулу была предложена де Женом [78]. При резком ухудшении качества растворителя полимерная цепь коллапсирует самоподобным образом, образуя кинетически захваченную складчатую глобулу, структура которой зависит от кинетики коллапса. Короткие сегменты зацеплений “складываются” в подглобулы минимального размера. Сегменты, состоящие из таких подглобул, складываются в подглобулы больших размеров и т.д. (см. рис. 3в). Полученная в результате этой процедуры складчатая глобула имеет самоподобную структуру. Предполагается, что все подглобулы плотно упакованы (занимают весь объем цепочки), но не перекрываются друг с другом. Складчатые глобулы медленно (из-за наличия самозацеплений) релаксируют в равновесное состояние фрактальных петлевых глобул.

В работе А. Yu. Grosberg и S. K. Nechaev [77] было предложено использовать модель складчатых глобул также и для описания равновесных конформаций колец. Подобно траектории цепочки в случайном потенциале [79], траектория цепи в складчатой глобуле многократно “отражается от поверхности” подглобулы прежде чем преодолеть высокий энтропийный барьер с соседней подглобулой. В модели [79] случайный потенциал обусловлен статическими (не меняющимися со временем) неоднородностями среды, поэтому его величина может значительно превышать  $kT$ . Происхождение же многочисленных динамических термодинамически равновесных потенциальных ям и барьеров с энергиями много выше  $kT$ , способных удерживать подглобулы равновесной складчатой глобулы от взаимного проникновения, остается неясным. Отметим также, что поскольку траектория ФВМ многократно возвращается на всех масштабах длины в уже посещенные области, она не в состоянии описать конформации складчатых глобул.

Модель фрактальных петлевых глобул (FLG). Как было показано в компьютерных симуляциях, петли топологически незацепленных колец сильно перекрываются друг с другом (что противоречит модели складчатой глобулы) [80]. Такие кольца образуют фрактальные петлевые глобулы (FLG, рис. 3г) с фрактальной размерностью  $d_f = 3$ , в которых число  $O \gg 1$  перекрывающихся участков цепей постоянно на всех масштабах длины, превышающей диаметр трубки раствора линейных полимеров при той же концентрации [81, 82].

Выведем эффективный гамильтониан, описывающий конформации петлевой глобулы с фрак-

тальной размерностью  $d_f$ . В такой глобуле число петель  $\nu(l)$  с заданным числом мономеров  $l < N$  пропорционально полному числу мономеров кольца  $N$  и порядка единицы при  $l \approx N$ . Поэтому скейлинговое (степенное) выражение для функции  $\nu(l)$  имеет вид

$$\nu(l) \approx N/l, \quad \text{for } N_{em} < l < N. \quad (12)$$

Как следует из выражения (12), большинство петель в FLG имеют малые размеры, порядка размера сегмента зацеплений  $a_{em}$  с числом мономеров  $N_{em}$ . Формирующиеся петли не замкнуты и имеют конечное расстояние  $r$  между их концами. Упругая энергия гауссовой петли из  $l$  мономеров,  $kTr^2/r^2(l)$ , пропорциональна квадрату ее размера,  $r^2$ , и обратно пропорциональна квадрату флуктуационного размера петли (9). Полная энергия полимерного кольца равна сумме энергий всех его петель:

$$\int \left[ kT \frac{r^2}{r^2(l)} \right] d\nu(l) \approx NkT \int \frac{r^2}{r^2(l)l^2} dl \quad (13)$$

Для гауссовой цепочки с координатами  $\mathbf{x}(s)$  свободная энергия кольца (13) переписывается в виде

$$H_{FLG}[\mathbf{x}] = \frac{3kT}{2b^2} \oint ds \left( \frac{d\mathbf{x}(s)}{ds} \right)^2 + \frac{kT}{2b^2 N_{em}^{1-2/d_f}} \oint \oint ds ds' \frac{(\mathbf{x}(s) - \mathbf{x}(s'))^2}{|s - s'|^{2+2/d_f}} \quad (14)$$

Интегрирование ведется по индексам мономеров вдоль контура полимерного кольца. Первый член в этом выражении определяет упругую энергию связей между  $N$  мономерами кольца, а второй равен сумме упругих энергий всех петель в FLG (учитываются оба направления обхода кольца). Соответственно первый член в выражении (14) доминирует на малых масштабах при  $l = |s - s'| < N_{em}$ , а второй — на масштабах, превышающих размер зацепленного сегмента при  $l > N_{em}$ .

Усредняя  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}(l) + \mathbf{x}(0))$  по всем конформациям  $\{\mathbf{x}(s)\}$  с Больцмановским весом  $e^{-H_{FLG}/kT}$ , находим функцию распределения расстояния  $r = |\mathbf{r}|$  между концами сегмента кольца из  $l$  мономеров

$$P_l(r) = [2\pi r_{ring}^2(l)]^{-3/2} e^{-r^2/2r_{ring}^2(l)} \quad (15)$$

Среднеквадратичное расстояние  $r_{ring}(l) \approx r[l(1-l/N)]$  между концами сегмента определяется эффективным числом мономеров  $l(1-l/N) = [1/l + 1/(N-l)]^{-1}$  параллельного соединения

двух сегментов кольца из  $l$  и  $N - l$  мономеров,  $r(l)$  определено в уравнении (9).

Отметим, что функция распределения (15) описывает гауссовы конформации полимерного кольца. Численные симуляции подтверждают гауссовую статистику цепей в топологически стабилизированном состоянии [83, 71]. Чтобы понять причину гауссовой статистики FLG, сравним ее с цепью с исключенным объемом, конформации которой описываются моделью случайного блуждания без самопересечений. Основной вклад в энергию такой цепочки вносят петли максимального размера. Поскольку взаимодействие двух последовательных сегментов цепи заданного размера велико, их флуктуации существенно скоррелированы. Это приводит к негауссовой статистике цепи с исключенным объемом. Основной вклад в энергию FLG (уравнение (13)), наоборот, вносят малые петли. Взаимодействие двух последовательных сегментов цепи FLG, состоящей из большого числа статистически независимых малых петель, мало. Соответственно статистика FLG остается гауссовой.

Подчеркнем также существенное отличие фрактальных глобул от “обычных”. Полимерная цепочка коллапсирует в обычные глобулы при наличии притяжения ее мономеров [84]. В таком глобулярном состоянии конформации цепочки являются идеальными гауссовыми и характеризуются фрактальной размерностью  $d_f = 2$ . Постоянство мономерной плотности обеспечивается многократным отражением цепочки от поверхности глобулы внутри ее объема. В связи с этим большинство петель в обычных глобулах имеют размер порядка диаметра глобулы  $r \approx bN^{1/3}$  и состоят из большого числа мономеров  $l = (r/b)^2 \approx N^{2/3}$ .

Координаты мономеров  $\{\mathbf{x}(s)\}$  полимерной цепи могут рассматриваться как траектория случайного блуждания (FBM) частицы по “времени”  $s$ . В рамках данной аналогии полученный гамильтониан FLG (14) воспроизводит эффективное действие в задаче о квантовой диффузии [85]. Энергия, диссипируемая при движении броуновской частицы за время  $l = s' - s > 0$ , равна упругой энергии, запасенной во всех полимерных петлях сегмента цепи длины  $l$  в модели FLG. Потеря квантовой когерентности частицей из-за наличия трения [86] описывает потерю корреляций в положении мономеров в глобулярном состоянии цепочки. Таким образом, глобулярное состояние цепи соответствует основному состоянию, в которое “сваливается” квантовая частица из-за наличия трения.

Отметим, что каждая квантовая диффузионная задача имеет свой аналог в полимерной модели FLG. Так, диффузия в эффективном потенциале

описывает локализацию зацепленных цепочек в полимерной сетке. Надбарьерное туннелирование связано с преодолением энтропийных барьеров при движении микроскопической частицы через зацепленную сетку [87].

**Модель петлевой трубки.** Если сетка была получена сшиванием (cross-linking) полимерных цепочек в растворителе, она может быть сжата (deswollen) при (частичном) удалении растворителя. При сжатии сеток их цепочки сближаются друг с другом, и между ними возникают добавочные временные топологические зацепления, аналогичные зацеплениям в расплаве полимерных колец.

В модели петлевой трубки (loop tube) предполагается, что при сжатии сетки ее цепочки коллапсируют во фрактальные петлевые глобулы (FLG), которые имеют временные зацепления на масштабах длины между диаметром  $a_{sol}(\phi)$  трубки раствора линейных полимеров с концентрацией  $\phi$  и диаметром  $a$  трубки из-за постоянных зацеплений, захваченных при сшивании сетки. Поскольку статистика FLG остается гауссовой (см. уравнение (15)), для их описания может быть использована модель неаффинной трубки, в которой глобы зацеплений имеют структуру FLG.

Топологические зацепления в условиях приготовления характеризуются числом мономеров сегмента зацеплений при объемной доле полимера  $\phi_0$

$$N_{e0} = N_e(\phi_0). \quad (16)$$

Функция  $N_e(\phi)$  определяет число мономеров сегмента зацеплений в растворе с объемной долей полимера  $\phi$ . В случае атермического растворителя

$$N_e(\phi) \approx N_{em}\phi^{\frac{5}{4}}, \quad (17)$$

где  $N_{em} = N_e(1)$  число мономеров сегмента зацеплений в полимерном расплаве. В  $\theta$ -растворителе

$$N_e(\phi) \approx N_{em}\phi^{\frac{4}{3}}. \quad (18)$$

Размер сегмента временных зацеплений (для раствора линейных полимеров) в деформированной сетке с объемной долей полимера  $\phi$  равен

$$a_{sol}(\phi) \approx bN_e^{1/2}(\phi) \quad (19)$$

Модуль упругости рассматриваемых зацепленных сеток в атермическом и  $\theta$ -растворителях был вычислен в работе [88].

## АНИЗОТРОПНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКИ ЗАЦЕПЛЕННЫХ СЕТОК

В этом разделе мы воспользуемся моделью петлевой трубки для описания анизотропных де-

формаций сильно зацепленных сеток. Полимерная сетка с введенным в нее растворителем называется полимерным гелем. На малых пространственных масштабах такие гели имеют свойства жидкостей, а на больших масштабах ведут себя как твердые тела.

### Аффинная длина

Флуктуации коротких сегментов цепей сетки из  $s$  мономеров такие же, как и в полимерном растворе до сшивания, а амплитуда флуктуаций достигает насыщения при некотором  $s \approx N_\alpha$ . В случае анизотропной деформации сетки  $N_\alpha$  зависит от направления цепочек (среднего вектора между их концами). На масштабах длины  $r > R_\alpha(N_\alpha)$ , превышающих размер  $R_\alpha$  аффинного сегмента (affine strand, здесь мы опускаем индекс *aff*, использовавшийся в работе [87] для его обозначения) из  $N_\alpha$  мономеров, сетка ведет себя как упругое твердое тело. Отметим, что деформация сеток существенно отличается от деформации низкомолекулярных твердых тел, у которых аффинная длина  $R_\alpha$  порядка расстояния между атомами. Если деформация твердого тела полностью характеризуется условиями эксперимента, упругие свойства полимеров зависят также от условий их приготовления, которые определяют структуру полученной полимерной сетки. В “мягких телах” – полимерах аффинная длина зависит от деформации сетки, и на масштабах, малых по сравнению с  $R_\alpha$ , деформация неаффинна.

Размер аффинного сегмента в направлении  $\alpha = x, y, z$  изменяется аффинно с деформацией сетки,

$$R_\alpha(N_\alpha) = \lambda_\alpha R_0(N_\alpha), \quad (20)$$

где  $R_0(N_\alpha)$  размер сегмента в условиях приготовления,  $\lambda_\alpha$  – коэффициент линейной деформации сетки в направлении  $\alpha$ , см. уравнения (1) и (2). В случае изотропно набухших сеток число мономеров аффинного сегмента  $N_\alpha$  и аффинная длина  $R_\alpha$  не зависят от направления  $\alpha$ . В случае незацепленных сеток  $N_\alpha$  порядка числа мономеров  $N$  полимерных цепей и не меняются с деформацией сетки, а в сильно зацепленных сетках  $N_\alpha$  зависит от деформации.

### Скейлинговая картина деформации гелей

Неаффинная деформация полимерной сетки с топологически зацепленными цепочками описывается моделью неаффинной трубки [66]. При скейлинговом описании достаточно рассмотреть цепочки, направленные только вдоль главных осей деформации сетки  $\alpha = x, y, z$  (которые представляют проекции цепей на главные оси). Аф-

финный сегмент вдоль оси  $\alpha$  может быть представлен как вытянутая струна из  $N_\alpha/n_\alpha$  блобов. Каждый из таких блобов в условиях эксперимента состоит из  $n_\alpha$  мономеров и имеет размер  $r_\alpha$ , так что аффинный размер равен  $R_\alpha \approx r_\alpha(N_\alpha/n_\alpha)$ . В условиях приготовления сетки конформации аффинного сегмента соответствуют траектории трубки зацеплений из сегментов размера  $a_0 = a_{sol}(\phi_0)$ , состоящих из  $N_{e0}$  мономеров, поэтому размер аффинного сегмента из  $N_\alpha$  мономеров в условиях приготовления равен  $R_0 \approx a_0(N_\alpha/N_{e0})^{1/2}$ . Поскольку аффинный сегмент деформируется аффинно с макроскопической деформацией сетки, в условиях эксперимента его размер равен  $R_\alpha \approx \lambda_\alpha R_0$ , уравнение (20). Приравнявая два приведенных выражения для  $R_\alpha$ , находим соотношение между  $N_\alpha$  и  $n_\alpha$ :

$$R_\alpha \approx r_\alpha(N_\alpha/n_\alpha) \approx \lambda_\alpha a_0(N_\alpha/N_{e0})^{1/2}. \quad (21)$$

В анизотропно-деформированной сетке диаметр трубки зацеплений  $a_\alpha$  зависит от направления  $\alpha$  и равен размеру сегмента зацеплений из  $N_{e0}$  мономеров. В растянутой (набухшей) сетке этот сегмент имеет вид вытянутой струны из  $N_{e0}/n_\alpha$  блобов с размером  $a_\alpha \approx r_\alpha(N_{e0}/n_\alpha)$ . Амплитуда флуктуаций аффинного сегмента из  $N_\alpha$  мономеров  $r_\alpha(N_\alpha/n_\alpha)^{1/2}$  ограничивается трубкой зацеплений с диаметром  $a_\alpha$ . Приравнявая полученные выражения для  $a_\alpha$ , получаем

$$a_\alpha \approx r_\alpha(N_{e0}/n_\alpha) \approx r_\alpha(N_\alpha/n_\alpha)^{1/2} \quad (22)$$

Из уравнения (22) получаем еще одно соотношение между числами мономеров аффинного сегмента и блобов:

$$N_\alpha n_\alpha \approx N_{e0}^2 \quad (23)$$

Чтобы найти зависимость этих величин от  $\lambda_\alpha$ , необходимо конкретизировать структуру блобов зацеплений, которая существенно различается в случаях растянутых и сжатых гелей.

### Набухшие и растянутые гели

В растянутых сетках цепочки имеют только постоянные зацепления, сформировавшиеся в условиях приготовления сетки. В случае  $\theta$ -растворителя полимерные цепи являются гауссовыми, и блобы в условиях приготовления и эксперимента имеют соответственно размеры

$$a_{sol}(\phi_0) \approx b_0 N_{e0}^{1/2}, \quad r_\alpha \approx b n_\alpha^{1/2}, \quad (24)$$

где функция  $a_{sol}(\phi)$  определена в (19), а  $b$  и  $b_0$  – размеры куновских мономеров в деформирован-



ном состоянии и в условиях приготовления сетки. В дальнейшем мы будем полагать  $b_0 = b$  и различать данные величины только для учета взаимодействия мономеров в атермическом растворителе. На масштабах, больших по сравнению с соответствующими радиусами корреляции  $\xi_c$  и  $\xi_{c0}$ , взаимодействие исключенного объема приводит к флуктуационной перенормировке размеров мономеров [89, 90]; в случае атермического растворителя она имеет вид

$$\begin{aligned} b &\rightarrow b^R = \xi_c/g_c^{1/2} \approx b\phi^{-1/8} \\ b_0 &\rightarrow b_0^R = \xi_{c0}/g_{c0}^{1/2} \approx b\phi_0^{-1/8}. \end{aligned} \quad (25)$$

Здесь  $g_c$  и  $g_{c0}$  — числа мономеров на масштабе радиусов корреляции  $\xi_c$  и  $\xi_{c0}$  соответственно.

Подставляя данное решение в уравнения (21) и используя уравнение (24), получаем число мономеров аффинной цепочки для  $\theta$ -растворителя

$$N_\alpha \approx (b_0/b) N_{e0} \lambda_\alpha \quad (26)$$

Это же выражение с перенормированными размерами мономеров (уравнение (25)), справедливо и для атермического растворителя. В случае сетки, набухшей в хорошем растворителе, число мономеров аффинного сегмента и диаметр трубки равны

$$N_z \approx \lambda^{5/8} N_{e0}, \quad a \approx \lambda^{11/16} a_0 \quad (27)$$

Свободная энергия анизотропно-деформированной сетки (на мономер) равна

$$F \approx kT \sum_\alpha \frac{(b_0^R)^2 \lambda_\alpha^2}{a_\alpha^2} \approx \frac{kT}{N_{e0}} \sum_\alpha \frac{b_0^R \lambda_\alpha}{b^R}. \quad (28)$$

Используя выражения (25) для перенормированных размеров мономеров, находим модуль сдвига сетки, набухшей в атермическом растворителе [77]

$$G \approx kT \frac{\phi}{b^3 N_z} \frac{(b_0^R)^2 \lambda^2}{a^2} \approx \frac{kT}{N_{em} b^3} \phi_0^{35/24} \phi^{19/24}. \quad (29)$$

#### Сжатые гели

Рассмотрим теперь сильно зацепленную сетку, из которой частично удален растворитель, так что она сжалась в  $\lambda = (\phi_0/\phi)^{1/3} < 1$  раз (уравнение (1)). Ниже мы опишем одноосное растяжение такой сетки с коэффициентом  $\lambda_z > \lambda$  (уравнение (2)) в случаях атермического и  $\theta$ -растворителей.

**Атермический растворитель.** Режим изотропного сжатия ( $\lambda_z = \lambda$ ). В условиях приготовления диаметр трубки зацеплений такой же, как и в растворе полимерных цепочек с объемной долей полимера  $\phi_0$ ,

$$a_{sol}(\phi_0) \approx b_0^R N_{e0}^{1/2}. \quad (30)$$

В изотропно-деформированной сетке диаметр трубки сегмента зацеплений равен

$$a \approx b^R N_e^{1/6} N_{e0}^{1/3} \approx \lambda a_{sol}(\phi_0) \approx b N_{em}^{1/2} \phi^{-1/3} \phi_0^{-5/12} \quad (31)$$

На масштабах от  $a_{sol}(\phi)$  до  $a$  цепочка сворачивается во фрактальную петлевую глобулу (FLG) (рис. 4.1).

Здесь и далее несколько равенств записано, чтобы привлечь внимание к разным аспектам скейлинговых зависимостей. Первое равенство в уравнении (31) определяет размер FLG из  $N_{e0}$  мономеров. Второе равенство демонстрирует аффинную деформацию диаметра трубки зацеплений,  $a_{sol}(\phi_0)$  — диаметр данной трубки в условиях приготовления сетки с объемной долей полимера  $\phi_0$ . Наконец, третье равенство показывает зависимость диаметра трубки от объемных долей полимера  $\phi$  и  $\phi_0$  в условиях приготовления и эксперимента. Мы также приняли во внимание перенормировку размера мономера в хорошем растворителе (уравнение (25)). Модуль сдвига сжатого геля равен

$$G(\phi) \approx kT \frac{\phi}{N_{e0} b^3} \frac{(\lambda R_0)^2}{a^2} \approx \frac{kT}{b^3 N_{e0}} \phi \quad (32)$$

Петлевой режим ( $\lambda < \lambda_z < \lambda_c$ ). Образование петли во фрактальной петлевой глобуле (FLG) невыгодно и стоит порядка  $kT$ . Поэтому при анизотропном растяжении сетки размер FLG уменьшается за счет выхода из нее наиболее крупных петель порядка размера глобулы, в то время как петли малого размера остаются неизменными. Данный процесс может быть описан моделью неаффинной трубки зацеплений с числом мономеров блоков  $n_z$  у цепей с направлением  $\alpha$ , равном числу мономеров FLG. В однооснорастянутой в  $\lambda_z > \lambda$  раз сетке аффинный сегмент из  $N_z$  мономеров имеет вид линейной струны из петлевых блоков, каждый из которых имеет размер  $r_z < a_z$  и состоит из  $n_z < N_{e0}$  мономеров (рис. 4.2). Блок имеет структуру FLG с размером

$$r_z \approx b^R N_e^{1/6} n_z^{1/3} \quad \text{при} \quad N_e < n_z < N_{e0} \quad (33)$$

Здесь  $b^R$  — перенормированный размер мономера, определенный в уравнении (25). Отметим, что из-за проскальзывания цепи вдоль контура трубки большая часть длины цепи распределяется в направлении  $z$  максимального растяжения сетки, поэтому в дальнейшем мы ограничимся рассмотрением цепей сетки, ориентированных вдоль данного направления. Условие аффинной деформации аффинного сегмента определяется уравнением (21). Подставляя уравнение (19) для числа

мономеров аффинного сегмента в уравнения (21) и (33), получаем число мономеров в FLG

$$n_z \approx (\lambda/\lambda_z)^{6/7} N_{e0} < N_{e0} \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda. \quad (34)$$

С учетом уравнения (34) находится выражение для числа мономеров аффинного сегмента

$$N_z \approx (\lambda_z/\lambda)^{6/7} N_{e0} > N_{e0} \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda, \quad (35)$$

а также для диаметра трубки зацеплений (уравнение (22)):

$$a_z \approx \left(\frac{\lambda_z}{\lambda}\right)^{4/7} a \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda, \quad (36)$$

где диаметр трубки  $a$  изотропно сжатой сетки определен в уравнении (30). Отметим, что число мономеров FLG (уравнение (34)), уменьшается при растяжении, и при достаточно большом растяжении сетки FLG может полностью распутаться.

Неаффинный режим ( $\lambda_z > \lambda_c$ ). Фрактальная структура на промежуточных масштабах длины  $a_{\text{sol}}(\phi) < r_z < a$  исчезает в FLG при условии

$$n_z \approx N_e \approx N_{\text{em}} \phi^{-5/4} \approx N_{e0} \lambda^{15/4}, \quad (37)$$

т.е. при

$$\lambda_z \approx \lambda_c \approx \lambda^{-27/8}. \quad (38)$$

Сильное одноосное растяжение,  $\lambda_z > \lambda_c$ , описывается моделью неаффинной трубки с гауссовой статистикой FLG,

$$r_z \approx b^R n_z^2 \quad \text{при} \quad n_z < N_e, \quad (39)$$

см. рис. 4.3.

В этом случае решение уравнений (21) и (39) имеет вид

$$n_z \approx \frac{\lambda^{3/8}}{\lambda_z} N_{e0} = \frac{\lambda_c}{\lambda_z} N_e < N_e \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda_c \quad (40)$$

Число мономеров аффинного сегмента (уравнение (23)) линейно растет с  $\lambda_z$

$$N_z \approx \lambda^{-3/8} \lambda_z N_{e0} = (b_0^R/b^R) \lambda_z N_{e0} \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda_c, \quad (41)$$

а диаметр трубки (уравнение (22)) увеличивается как  $\lambda_z^{1/2}$ :

$$a_z \approx \lambda^{3/16} \lambda_z^{1/2} a_0 \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda_c. \quad (42)$$

Отметим, что зависимости (41) и (42) являются обычными выражениями для модели неаффинной трубки. Единственным отличием является перенормировка размеров мономеров из-за эффектов исключенного объема на малых масштабах (уравнение (25)), и коэффициента растяжения полимерной сетки

$$\lambda_z \rightarrow (b_0^R/b^R) \lambda_z \quad (43)$$

Уравнения (36) и (42) определяют свободную энергию (на мономер) сжатой и одноосно деформированной сетки

$$F(\lambda_z) \approx kT \frac{b^2 \phi_0^{-1/4} \lambda_z^2}{a_z^2} \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda \quad (44)$$

В выражении (44) мы оставили только главный вклад цепочек с направлением максимального растяжения сетки.

Отметим, что в отличие от зацеплений, захваченных при сшивании сетки, топологические зацепления в FLG являются временными, поэтому конформации цепочки также изменяются (флуктуируют) со временем. Их можно охарактеризовать зависимостью расстояния между концами сегмента цепочки  $R_z(l)$ , направленной вдоль оси  $z$  максимального растяжения, от числа  $l$  ее мономеров (рис. 5).

Короткие сегменты с  $l < g_c$  имеют конформации цепочки с исключенным объемом,  $R_z(l) \sim l^{3/5}$ . Взаимодействия исключенного объема экранируются при  $g_c < l < n_z$ , и сегмент цепочки имеет гауссовы конформации,  $R_z(l) \sim l^{1/2}$ . Число  $n_z$  мономеров блоков зависит от деформации сетки. В случае изотропного сжатия сетки  $n_z = N_e$  совпадает с числом мономеров  $N_e$  сегмента зацеплений, а сегменты с  $n_z < l < N_{e0}$  формируют FLG с фрактальной размерностью  $d_f = 3$ . Число мономеров аффинного сегмента равно  $N_z = N_{e0}$ . При одноосном растяжении сетки  $N_z$  увеличивается с  $\lambda_z > \lambda$ . Сегменты цепочки с  $n_z < l < N_z$  имеют конформации вытянутых струн из FLG, для которых  $R_z(l) \sim l$ . Длинные сегменты с  $l > N_z$  имеют гауссовы конформации с  $R(l) \sim l^{1/2}$ , описывающие аффинную деформацию трубки, созданной в условиях приготовления.

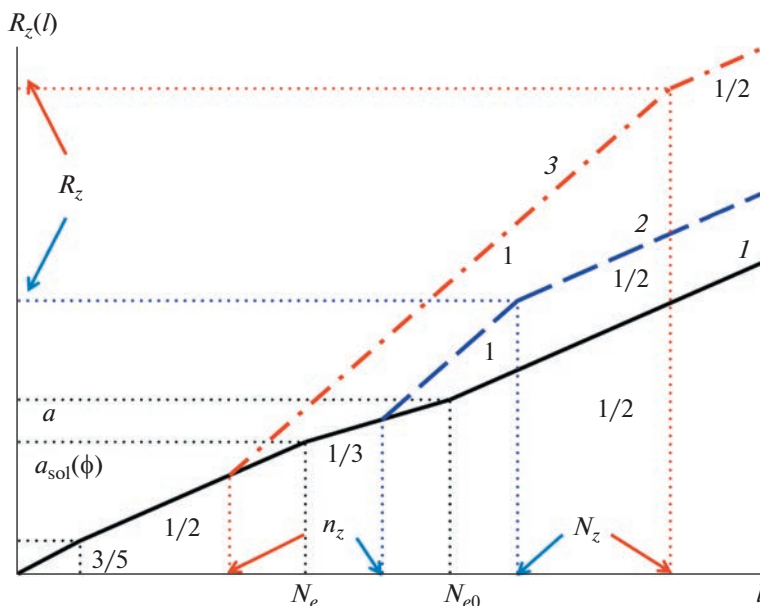
**$\theta$ -растворитель.** Режим изотропного сжатия ( $\lambda_z = \lambda$ ). В условиях приготовления сетки при концентрации полимера  $\phi_0$  сегменты зацеплений различных трубок характеризуются параметром перекрытия

$$O \approx \phi_0 N_{e0}^{1/2} \approx \phi_0^{1/3} N_{\text{em}}^{1/2} \quad (45)$$

Критерий Кавассалиса–Нуланди предполагает, что сегменты цепочек сетки зацеплены, если параметр перекрытия больше числа  $N_{\text{em}}^{1/2}$  [91, 92]. Разные сегменты зацеплений одной трубки не перекрываются друг с другом (рис. 4.1).

При сжатии сетки в  $\theta$ -растворителе до объемной доли полимера  $\phi > \phi_0$  сегменты зацеплений трубок перекрываются друг с другом и образуют FLG с фиксированным параметром перекрытия (45) на масштабах, превышающих размер сегмента за-





**Рис. 5.** Зависимость размера сегмента  $R_z(l)$  от числа его мономеров  $l$  в атермическом растворителе (lg-lg шкалы): 1 – изотропное сжатие,  $\lambda_z = \lambda$  (черная сплошная линия), 2 – петлевой режим,  $\lambda < \lambda_z < \lambda_c$  (синяя пунктирная линия), 3 – неаффинный режим,  $\lambda_z > \lambda_c$  (красная штрихпунктирная линия). Конформации цепочки на малых масштабах,  $l < n_z$ , не зависят от растяжения сетки. Числа под кривыми показывают критические индексы скейлинговых зависимостей. Цвет кривых соответствует флуктуационным режимам на рис. 4.

цеплений  $bN_e^{1/2}$  в полимерном растворе с той же объемной долей  $\phi$ . В сжатом (deswollen) состоянии сетки трубку зацеплений можно представлять как последовательность сильно перекрывающихся FLG из  $N_{e0}$  мономеров (уравнение (23)). Размер такой трубки деформируется неаффинно

$$a = \lambda^{2/3} a_{\text{sol}}(\phi_0), \quad (46)$$

см. рис. 4.1а. Здесь  $a_{\text{sol}}(\phi_0)$  – диаметр трубки зацеплений в условиях приготовления сетки, см. рис. 4.0,

$$a_{\text{sol}}(\phi_0) = bN_{e0}^{1/2}. \quad (47)$$

Мы будем опускать индекс  $\alpha = x, y, z$  в случае изотропного сжатия сетки.

Режим перекрытия ( $\lambda < \lambda_z < \lambda_{cl}$ ) (рис. 4, структура 1а). В сжатом состоянии сетки на масштабе размера трубки зацеплений  $a_z$  (равном размеру FLG) находится большое число

$$\kappa = \lambda^{-2/3} \quad (48)$$

перекрывающихся FLG (рис. 4.1а). При не слишком сильном одноосном растяжении такой сетки в  $\lambda_z < \lambda_{cl}$  раз размер FLG не меняется:

$$a_z = a \quad \text{при} \quad \lambda < \lambda_z < \lambda_{cl}, \quad (49)$$

а растяжение полимерной сетки происходит только за счет уменьшения перекрытия (disinterpenetration) ее FLG без изменения их общего числа и размеров. Данный режим заканчивается при сильном одноосном растяжении сетки,  $\lambda_z > \lambda_{cl}$ , когда петлевые глобы более не перекрываются друг с другом. При одноосном растяжении сетки в  $(\lambda_{cl}/\lambda)$  раз из нерастянутого состояния с  $\lambda_z = \lambda$  к петлевым глобам (уравнение (44)), которые перекрывались друг с другом на масштабе  $a$  в сжатом состоянии с  $\lambda_z = \lambda$ , перераспределяются при  $\lambda_z = \lambda_{cl}$  без перекрытия вдоль оси гауссовой трубки зацеплений на длине  $a\kappa^{1/2} \approx (\lambda_{cl}/\lambda)a$ . Подставляя выражение (48) для числа  $\kappa$  перекрывающихся FLG в полученное равенство, мы находим максимальное растяжение сетки в режиме перекрытия

$$\lambda_z = \lambda_{cl} \approx \lambda^{2/3}. \quad (50)$$

Отметим, что, несмотря на конечный интервал коэффициента деформации  $\lambda_z$  в этом режиме,

$$1 < \lambda_z/\lambda < \lambda^{-1/3}, \quad (51)$$

рассматриваемый режим перекрытия важен для экспериментов, поскольку именно он описывает линейную упругость сетки. Отметим, что в нем упругий отклик сетки с большим числом зацепле-

ний аналогичен упругому отклику фантомной сетки без топологических зацеплений ее цепочек.

Такое “промежуточное набухание” критически разветвленных полимерных гелей с уменьшением перекрытия (disinterpenetration) их цепочек без изменения размеров блобов было предсказано ранее в работе [93]. Как отмечено в ней, данный эффект связан с высокой фрактальной размерностью  $d_f > 2$  сильно перекрывающихся объектов, из которых состоят сетки в недеформированном состоянии ( $d_f = 3$  для FLG и  $d_f = 4$  для критически разветвленных полимеров). По мере растяжения сетки структура объектов не меняется, а их перекрытие уменьшается.

При  $\lambda_z = \lambda_{c1} \approx \lambda^{2/3}$  трубка зацеплений принимает гауссовы конформации, соответствующие аффинно-деформированной трубке, которая была в условиях приготовления. Число мономеров аффинного сегмента в этой трубке с диаметром  $a_z \approx \lambda_z^{2/3} a_{sol}(\phi_0)$  (уравнение (42)) равно числу мономеров, которое имел данный сегмент трубки в недеформированном состоянии,  $N_z \approx N_{e0}$ . При более сильном одноосном растяжении сетки (при  $\lambda_z > \lambda_{c1}$ ) петлевые блобы более не перекрываются, и растяжение сетки происходит из-за единственного оставшегося процесса – увеличения числа и уменьшения размера  $\xi$  петлевых блобов.

Петлевой режим ( $\lambda_{c1} < \lambda_z < \lambda_{c2}$ ) (рис. 4, структура 2). В таком режиме число мономеров в FLG  $n_z < N_{e0}$ , и ее размер равен

$$r_z = b N_e^{1/6} n_z^{1/3} \quad \text{при} \quad N_e < n_z < N_{e0}. \quad (52)$$

Для одноосно растянутого в  $\lambda_z > \lambda$  раз сжатого геля решение уравнений (21), (52) и (23) для числа мономеров петлевого блоба имеет вид

$$n_z = N_{e0} (\lambda_{c1}/\lambda_z)^{6/7} < N_{e0} \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda_{c1} = \lambda^{2/3} \quad (53)$$

Аффинный сегмент представляет собой растянутую струну из петлевых блобов с числом мономеров (уравнение (23))

$$N_z \approx \left( \frac{\lambda_z}{\lambda_{c1}} \right)^{6/7} N_{e0} > N_{e0} \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda_{c1}, \quad (54)$$

и размер трубки зацеплений становится равным

$$a_z \approx \left( \frac{\lambda_z}{\lambda_{c1}} \right)^{4/7} a > a \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda_{c1}. \quad (55)$$

Неаффинный режим ( $\lambda_z > \lambda_{c2}$ ) (рис. 4, структура 3). Согласно уравнению (53), число мономеров  $n_z$  внутри FLG уменьшается с растяжением сетки при  $\lambda_z > \lambda_{c1}$ , и фрактальная структура

таких петлевых блобов исчезает при некотором  $\lambda_z \approx \lambda_{c2}$  при выполнении условия

$$n_z \approx N_e \approx N_{em} \phi^{-4/3} \approx N_{e0} \lambda^4, \quad (56)$$

т.е. при

$$\lambda_z \approx \lambda_{c2} = \lambda^{-4} \quad (57)$$

Сильное одноосное растяжение сетки,  $\lambda_z > \lambda_{c2}$ , описывается моделью неаффинной трубки с гауссовой статистикой блобов,

$$r_z \approx b n_z^{1/2} \quad \text{при} \quad n_z < N_e. \quad (58)$$

В этом случае решение уравнений (21) и (58) имеет вид

$$n_z \approx \frac{N_{e0}}{\lambda_z} \approx \frac{\lambda_{c2}}{\lambda_z} N_e < N_e \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda_{c2} \quad (59)$$

Число мономеров аффинного сегмента (см. уравнение (19)) линейно увеличивается с  $\lambda_z$ :

$$N_z = \lambda_z N_{e0} \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda_{c2}, \quad (60)$$

а диаметр трубки зацеплений (уравнение (22)) растет как  $\lambda_z^{1/2}$ :

$$a_z \approx b (N_{e0} \lambda_z)^{1/2} \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda_{c2}. \quad (61)$$

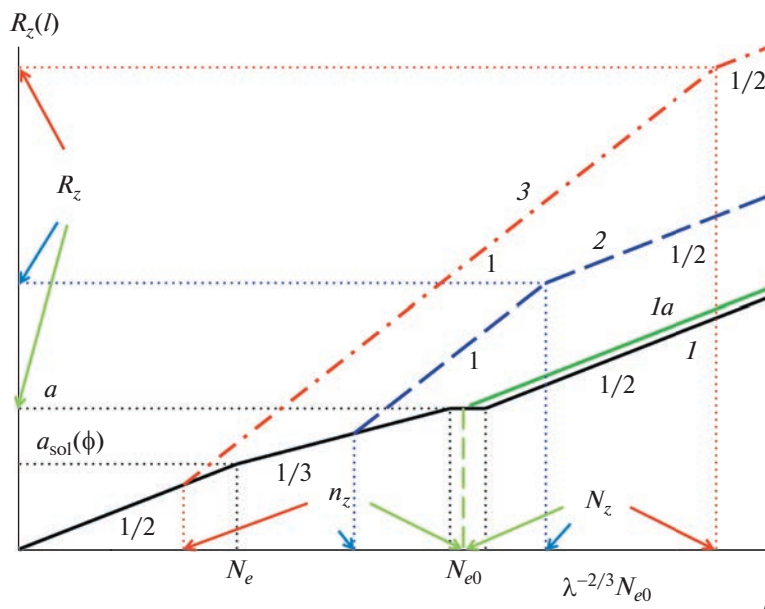
Уравнения (60) и (61) являются обычными выражениями для модели неаффинной трубки с гауссовыми цепочками. Соответственно уравнения (49), (55) и (61) определяют свободную энергию (на мономер) сжатой сетки, одноосно деформированной в  $\theta$ -растворителе

$$F(\lambda_z) \approx kT \frac{b^2 \lambda_z^2}{a_z^2} \quad \text{при} \quad \lambda_z > \lambda. \quad (62)$$

Здесь оставлен только главный вклад цепочек с направлением максимального растяжения сетки.

Зависимость размера сегмента цепочки  $R_z(l)$  от числа его мономеров  $l$  в сжатом состоянии сетки показана на рис. 6. Его основным отличием от рис. 4 является наличие режима перекрытия петлевых блобов при малом одноосном растяжении сетки.

Экспериментальные работы, в которых исследовалась зависимость модуля упругости от концентрации приготовления сеток, сшитых в растворе, а затем подсушенных, обсуждались в работе [88]. Одноосная деформация таких сеток исследовалась в работе [94]. Было показано, что такие сетки демонстрируют высокую растяжимость, достигающую  $\lambda_{max} \approx 18$ , в результате уменьшения расстояния между сшивками при высушивании сеток, а также за счет малого количества захваченных зацеплений из-за низкой объемной доли полимера в условиях сшивания. Модуль упругости нерастянутых сеток опреде-



**Рис. 6.** Зависимость размера сегмента  $R_z(l)$  от числа его мономеров  $l$  в  $\theta$ -растворителе (lg–lg шкалы): 1 – изотропное сжатие,  $\lambda_z = \lambda$  (черная сплошная линия),  $Ia$  – режим перекрытия,  $\lambda < \lambda_z < \lambda_{c1}$  (зеленая сплошная линия), 2 – петлевой режим,  $\lambda < \lambda_z < \lambda_c$  (синяя пунктирная линия), 3 – неаффинный режим,  $\lambda_z > \lambda_c$  (красная штрихпунктирная линия). Числа под кривыми показывают критические индексы скейлинговых зависимостей. Цвет кривых соответствует флуктуационным режимам на рис. 4.

лялся наличием в них временных зацеплений, количество которых уменьшалось с растяжением сетки. При сильном растяжении временные зацепления не вносили вклада в упругость сетки, в соответствии с качественным предсказанием теории, предложенной в данной работе. Количественное сравнение возможно при анализе экспериментов с сильно зацепленными сетками.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассматриваются полимерные сетки (гели) с топологически зацепленными цепочками. При удалении растворителя цепочки таких гелей из-за наличия топологических ограничений сворачиваются во фрактальные петлевые глобулы (FLG) [29]. Классический подход статистической физики основан на введении гамильтониана, и мы вывели эффективный гамильтониан (10) для описания фрактальной структуры FLG. Отметим наличие двух эквивалентных подходов к этой проблеме: гамильтониан модели дробного броуновского движения (5) определяет суммарную энергию FLG и ее окружения, в то время как гамильтониан FLG (10) определяет только энергию глобулы. Мы используем второй подход, чтобы избежать многократного учета вклада окружения в свободную энергию полимерной сетки.

Обсуждаемая нами аналогия между конфигурациями топологически (не)зацепленной цепочки и квантовой диффузией обобщает хорошо известную [15] аналогию между уравнением для статистической суммы цепочки и диффузионным уравнением (или уравнением Шредингера). В отличие от уравнения Шредингера, квантовая диффузия не может быть описана волновой функцией. Данная аналогия демонстрирует наличие глубокой связи между топологическими зацеплениями полимерной цепи с окружающими ее цепями и “квантовыми зацеплениями” между броуновской частицей и степенями свободы внешней среды (система имеет квантовые зацепления, если ее вектор состояния в гильбертовом пространстве не может быть представлен в виде произведения векторов ее подсистем). Квантовые зацепления широко изучаются в последнее время. Следовательно, установление такой связи открывает путь как для построения микроскопической теории топологических зацеплений, так и для применения методов теории полимеров для изучения квантовых систем.

Деформация полимерных гелей с топологически зацепленными цепочками описывается моделью петлевой трубки [67]. Эффективный гамильтониан данной модели равен сумме вкладов “бесконечной” зацепленной цепочки (14) и энергии топологического потенциала (виртуальных цепочек) [63]. Аналитическое решение модели может

быть получено по аналогии с работой [63]. Однако такой математический вывод скорее скрывает, чем раскрывает физику топологических зацеплений в полимерных сетках. Чтобы прояснить физический смысл полученных результатов, в этой работе мы вывели их с помощью менее строгого, но интуитивно понятного скейлингового подхода [9].

Модули упругости набухших, а также сжатых при (частичном) удалении растворителя сеток были вычислены в работе [87], а здесь мы представили теорию одноосной деформации таких сеток. Модель петлевой трубки предсказывает, что цепочки в трубках зацеплений деформированных сеток вытянуты и имеют вид струн из блобов. В сетках, набухших в  $\theta$ -растворителе, блобы состоят из гауссовых линейных цепей, а в сетках, набухших в хорошем растворителе, они состоят из перекрывающихся набухших цепей (из-за эффектов исключенного объема).

При удалении хорошего растворителя из геля, сшитого в полимерном растворе, цепочки в трубке зацеплений принимают конформации фрактальных петлевых глобул. Диаметр трубки равен размеру таких глобул. В хорошем растворителе FLG плотно упакованы в трубке, не перекрываясь друг с другом из-за сильного отталкивания их мономеров, поэтому при анизотропном растяжении сетки размер и число мономеров FLG уменьшаются. При достаточно сильном растяжении FLG полностью распутываются, и такая деформированная поджатая сетка описывается моделью скользящей трубки [63].

При удалении  $\theta$ -растворителя из геля FLG в трубках зацеплений перекрываются друг с другом. В результате при слабом анизотропном растяжении сетки размеры и число мономеров FLG остаются неизменными, уменьшается лишь их перекрытие. При дальнейшем анизотропном растяжении уменьшается размер FLG, и они исчезают (распутываются) при сильном растяжении сетки.

Таким образом, модель петлевой трубки позволяет описать анизотропные и нелинейные деформации сильно зацепленных полимерных сеток. Она учитывает наличие как постоянных, так и временных топологических зацеплений в сетках. Постоянные зацепления, захваченные при сшивании сетки, не исчезают при ее последующей деформации, но их влияние уменьшается при набухании сетки. Дополнительные зацепления, возникающие при удалении растворителя из сетки, отличаются от захваченных и являются временными. Временные зацепления сворачивают цепочки сетки в FLG [80], но не передают статическое упругое напряжение в сетках.

Развитая в этой работе теория использует приближение среднего поля для описания топологи-

ческих зацеплений в полимерных сетках. При сильных растяжениях сеток перекрытие их цепей уменьшается, и приближение среднего поля более не работает. С учетом обсуждаемой здесь аналогии топологических и квантовых зацеплений, для описания таких сеток могут быть полезными методы, развитые при изучении квантовых сеток [95]. К настоящему времени основные области физики настолько переплелись друг с другом, что дальнейший прогресс физики полимеров возможен только при понимании и проникновении в проблемы соседних областей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Panyukov S. // Polymer Sci. Peer Rev. J. 2020. V. 1. № 1. P. 000505.
2. Erukhimovich I.Ya. Cand. Dis. Physical and Mathematical Sciences. Moscow: FTINT, 1979.
3. Borue V.Y., Erukhimovich I.Y. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 3240.
4. Borue V.Y., Erukhimovich I.Y. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 3625.
5. Brazovskii S.A. // Sov. Phys. JETP. 1975. V. 41. P. 85.
6. Leibler L. // Macromolecules 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
7. Dobrynin A.V., Erukhimovich I.Ya. // J. Phys. II. 1991. V. 1. № 11. P. 1387.
8. Angerman H., Brinke G. ten, Erukhimovich I. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 3255.
9. Erukhimovich I.Ya. // Sov. Phys. JETP. 1995. V. 108. P. 1004.
10. Erukhimovich I.Ya., Thamm, M.V., Ermoshkin A.V. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 5653.
11. Panyukov S.V. // Sov. Phys. JETP. 1985. V. 61. P. 1065.
12. de Gennes P.G. // Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1979.
13. James H.M., Guth E. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 455.
14. Flory P.J., Rehner J. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 521.
15. Wall F.T. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 527.
16. Treloar L. // Trans. Faraday Soc. 1943. V. 39. P. 36.
17. Treloar L.R.G. // The Physics of Rubber Elasticity. New York: Oxford Univ. Press, 1975.
18. Rubinstein M., Colby R. // Polymer Physics. Oxford: Oxford Univ. Press, 2003.
19. Panyukov S. // Macromolecules. 2019. V. 52. P. 4145.
20. Wang R., Alexander-Katz A., Johnson J.A., Olsen B.D. // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. P. 188302.
21. Gusev A.A. // Macromolecules. 2019. V. 52. P. 3244.
22. Lang M. // ACS Macro Lett. 2018. V. 7. P. 536.
23. Lang M. // Macromolecules. 2019. V. 52. № 16. P. 6266.
24. Lake G.J., Thomas A.G. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1967. V. 300. P. 108.
25. Wang S., Panyukov S., Craig S.L., Rubinstein M. // Macromolecules. 2023. V. 56. № 6. P. 2309.
26. Edwards S.F. // Proc. Phys. Soc. 1967. V. 91. P. 513.
27. Nechaev S.K. // Statistics of Knots and Entangled Random Walks. Singapore: World Scientific; New Jersey: River Edge, 1996.

28. *Likhtman A.E., Pomurugan M.* // *Macromolecules*. 2014. V. 47. P. 1470.
29. *Frank-Kamenetskii M.D., Vologodskii A.V.* // *Usp. Fiz. Nauk*. 1981. V. 134. P. 641.
30. *Panagiotou E., Kröger M., Millett K.C.* // *Phys. Rev. E*. 2013. V. 88. P. 062604.
31. *Mooney M.J.* // *Appl. Phys.* 1940. V. 11. P. 582.
32. *Rivlin R.S.* // *Phil. Trans. Roy. Soc. A*. 1948. V. 241. P. 379.
33. *Priss S.* // Preprint/NTsBI U.S.S.R. Academy of Sciences. Pushchino, 1981.
34. *Schlögl S., Trutschel M.-L., Chassé W., Riess G., Saalwächter K.* // *Macromolecules*. 2014. V. 47. P. 2759.
35. *Kapnisto M., Lang M., Vlassopoulos D., Pyckhout-Hintzen W., Richter D., Cho D., Chang T., Rubinstein M.* // *Nature Mater*. 2008. V. 7. P. 997.
36. *Doi Y., Matsubara K., Ohta Y., Nakano T., Kawaguchi D., Takahashi Y., Takano A., Matsushita Y.* // *Macromolecules*. 2015. V. 48. P. 3140.
37. *Ball R.C., Doi M., Edwards S.F., Warner M.* // *Polymer*. 1981. V. 22. P. 1010.
38. *Edwards S.F., Vilgis Th.* // *Polymer*. 1986. V. 27. P. 483.
39. *Okumura Y., Ito K.* // *Adv. Mater*. 2001. V. 13. P. 485.
40. *Jiang L., Liu C., Mayumi K., Kato K., Yokoyama H., Ito K.* // *Chem. Mater*. 2018. № 30. P. 5013.
41. *Danyang Chen D., Panyukov S., Sapir L., Rubinstein M.* // *ACS Macro Lett*. 2023. V. 12. № 3. P. 362.
42. *Helfand E., Pearson D.S.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. № 4. P. 2054.
43. *Rubinstein M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 59. № 17. P. 1946.
44. *Nechaev S.K., Semenov A.N., Koleva M.K.* // *Physica A*. 1987. V. 140. P. 506.
45. *Khokhlov A.R., Nechaev S.K.* // *Phys. Lett. A*. 1985. V. 112. № 3–4. P. 156.
46. *Rubinstein M., Helfand E.* // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. P. 2477.
47. *Ternovskii F.F., Khokhlov A.R.* // *Sov. Phys. JETP*. 1986. V. 63. P. 728.
48. *Zheligovskaya E.A., Ternovsky F.F., Khokhlov A.R.* // *Theor. Math. Phys.* 1986. V. 75. № 3. P. 451.
49. *McLeish T.C.B.* // *Adv. Phys.* 2002. V. 51. № 6. P. 1379.
50. *Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R.* // *Statistical Physics of Macromolecules*. USA: AIP Press. 1994.
51. *Doi M., Edwards S.F.* // *Theory of Polymer Dynamics*. New York: Acad. Press, 1986.
52. *Larson R.G., Sridhar T., Leal L.G., McKinley G.H., Likhtman A.E., McLeish T.C.B.* // *J. Rheol.* 2003. V. 47. № 3. P. 809.
53. *Edwards S.F.* // *Proc. Phys. Soc.* 1967. V. 92. P. 9.
54. *Ball R.C., Doi M., Edwards S.F., Warner M.* // *Polymers*. 1981. V. 22. P. 1010.
55. *Edwards S.F., Vilgis Th.* // *Polymers*. 1986. V. 27. P. 483.
56. *Edwards S.F., Vilgis T.A.* // *Rep. Prog. Phys.* 1988. V. 51. P. 243.
57. *Priss L.S.* // *Pure Appl. Chem.* 1981. V. 53. P. 1581.
58. *Marrucci G.* // *Macromolecules*. 1981. V. 14. P. 434.
59. *Graessley W.W.* // *Adv. Polym. Sci.* 1982. V. 47. P. 67.
60. *Baumgartner A., Binder K.* // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 75. P. 2994.
61. *Kremer K.* // *Macromolecules*. 1983. V. 16. P. 1632.
62. *Richter D., Baumgärtner A., Binder K., Ewen B., Hayter J.B.* // *Phys. Rev. Lett.* 1981. V. 47. P. 109.
63. *Panyukov S.V.* // *Sov. Phys. JETP*. 1988. V. 67. P. 2274.
64. *Panyukov S.V.* // *Sov. Phys. JETP*. 1989. V. 69. P. 342.
65. *Likhtman A.E.* // *Soft Matter* 2014. V. 10. P. 1895.
66. *Rubinstein M., Panyukov S.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. P. 8036.
67. *Chen Z., Cohen C., Escobedo F.A.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 3296.
68. *Rubinstein M., Panyukov S.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 6670.
69. *Grest G.S., Putz M., Everaers R., Kremer K.* // *J. Non-Cryst. Solids* 2000. V. 274. P. 139.
70. *Likhtman A.E.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 6128.
71. *Polovnikov K., Nechaev S., Tamm M.V.* // *Soft Matter*. 2018. V. 14. P. 6561.
72. *Brereton M.G., Shah S.* // *J. Phys. A.*, 1980. V. 13. № 8. P. 2751.
73. *Obukhov S.P., Rubinstein M., Colby R.H.* // *Macromolecules*. 1994. V. 27. P. 3191.
74. *Rubinstein M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 57. P. 3023.
75. *Obukhov S.P., Rubinstein M., Duke T.* // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 73. P. 1263.
76. *Obukhov S., Johner A., Baschnagel J., Meyer H., Wittmer J.P.* // *Eur. Phys. Lett.* 2014. V. 105. P. 48005.
77. *Grosberg A.Yu., Nechaev S.K.* // *Macromolecules*. 1991. V. 24. P. 2789.
78. *de Gennes P.G.* // *J. Phys. Lett.* 1985. V. 46. P. 639.
79. *Panyukov S.V.* // *JETP Lett.* 1992. V. 56. P. 61.
80. *Rosa A., Everaers R.* // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 112. P. 118302.
81. *Ge T., Panyukov S., Rubinstein M.* // *Macromolecules*. 2016. V. 49. P. 708.
82. *Obukhov S., Johner A., Baschnagel J., Meyer H., Wittmer J.P.* // *Europhys. Lett.* 2014. V. 105. P. 48005.
83. *Tamm M.V., Nazarov L.I., Gavrilovand A.A., Chertovich A.V.* // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 114. P. 178102.
84. *Lifshitz I.M., Grosberg A.Y., Khokhlov A.R.* // *Revs Modern Physics* 1978. V. 50. P. 683.
85. *Leggett A.J.* // *Phys. Rev. B* 1984. V. 30. P. 1208.
86. *Bray A.J., Moore M.A.* // *Phys. Rev. Lett.* 1982. V. 49. P. 1545.
87. *Cai L.-H., Panyukov S., Rubinstein M.* // *Macromolecules* 2015. V. 48. P. 847.
88. *Yamamoto T., Campbell J.A., Panyukov S., Rubinstein M.* // *Macromolecules*. 2022. V. 55. P. 3588.
89. *Panyukov S.V.* // *Sov. Phys. JETP*. 1990. V. 71. P. 372.
90. *Panyukov S.* // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 767.
91. *Kavassalis T.A., Noolandi J.* // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 59. P. 2674.
92. *Kavassalis T.A., Noolandi J.* // *Macromolecules*. 1988. V. 21. P. 2869.
93. *Johner A., Daoud M.* // *J. Phys.* 1989. V. 50. P. 2147.
94. *Urayama K., Kohjiya S.* // *Polymer*. 1997. V. 38. P. 955.
95. *Biamonte J., Faccin M., De Domenico M.* // *Commun. Phys.* 2019. V. 2. P. 53.