

УДК 541.64:535.32:539.3

**КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ТЕОРИЯ РЭЛЕЕВСКОГО РАССЕЯНИЯ
СВЕТА В СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНЫХ АМОРФНЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ КОНЕЧНЫХ
ДЕФОРМАЦИЯХ**

Патлажан С. А., Згаевский В. Э.

Получены теоретические соотношения для интенсивности малоуглового рассеяния света деформированными сетчатыми полимерами с бинарными корреляционными функциями флуктуаций модуля упругости. Проведен анализ картины светорассеяния в широком диапазоне деформаций.

Разносторонние исследования сетчатых полимеров свидетельствуют о существенном влиянии надмолекулярных образований на макроскопические свойства этих материалов. В ряде случаев гетерогенность полимеров можно рассматривать как пространственные флуктуации некоторых характеристик (плотности, модуля упругости и т. п.), распределенные в образце случайным образом. Они могут быть обусловлены разнообразными факторами: термодинамической несовместимостью полимеров, частичной упорядоченностью (кристаллизацией) соседних цепей, неравномерным распределением точек сшивания макромолекул, введением наполнителя и т. д. Традиционный способ изучения гетерогенности — метод светорассеяния [1—4]. Интенсивность рассеянного света пропорциональна бинарной корреляционной функции флуктуаций диэлектрической проницаемости среды. Определяя связь этой функции со структурными особенностями материала, можно судить о природе его гетерогенности.

Рэлеевское рассеяние света в прозрачных сетчатых неоднородных аморфных полимерах имеет ряд интересных закономерностей: в частности, при одноосном растяжении образца, помещенного между скрещенными поляроидами, на экране наблюдается характерная восьмилепестковая картина. В работах [3, 4] показано, что ее появление связано с неоднородной внутренней деформацией образца, которая индуцирует зависящее от координат распределение компонент тензора диэлектрической проницаемости матрицы. Полученные в работах [3, 4] теоретические результаты хорошо согласуются с экспериментом. Тем не менее следует подчеркнуть, что они ограничены рассмотрением малых деформаций (в пределах применимости закона Гука). Поэтому с учетом того, что высокомолекулярные материалы проявляют упругие свойства при гораздо больших деформациях, целесообразно продолжить развитие теоретических представлений о формировании картины рэлеевского светорассеяния при этих условиях. В этом состоит предмет настоящей работы.

Ограничимся рассмотрением упругих неожиданных некристаллических полимерных материалов, рассеивающие свойства которых проявляются лишь в деформированном состоянии. Такая ситуация может быть, например, в полимерных сетках с флуктуирующей в пространстве концентрацией сшивок. В результате их локальные модули упругости будут разными, а диэлектрическая проницаемость в недеформированном состоянии постоянна (предполагается, что концентрация сшивок достаточно мала и не оказывает влияния на плотность среды, которая считается постоянной). Упомянутые свойства могут проявляться в реальных ненабухших гелях вследствие пространственных флуктуаций концентрации сшивок.

Выражение для тензора локальной диэлектрической проницаемости деформированного полимера в рассматриваемом случае имеет вид [5]

$$\epsilon_{ik}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \delta_{ik} + \eta_{ik}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

$$\eta_{ik}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{45} (\epsilon_0 + 2)^2 \frac{\Delta\alpha}{k_B T} G(\mathbf{r}) \left[\lambda_{ip}(\mathbf{r}) \lambda_{kp}(\mathbf{r}) - \frac{1}{3} \lambda_{pq}(\mathbf{r}) \lambda_{pq}(\mathbf{r}) \delta_{ik} \right],$$

где $\epsilon_0 = \text{const}$ — диэлектрическая проницаемость недеформированного образца, а локальные модуль сдвига $G(\mathbf{r})$ и тензор упругих деформаций $\lambda_{ik}(\mathbf{r}) = \frac{\partial x_i}{\partial x_k^0}$ — случайные функции от координат. В формуле (1) приняты

следующие обозначения: δ_{ik} — символ Кронекера; x_k^0 и x_i — проекции радиус-векторов точки среды до и после деформации; $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ — фактор анизотропии поляризуемости звена цепи; k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. Подчеркнем, что в формуле (1) отсутствует ограничение на малость деформации.

Коэффициент перед деформационной частью локальной диэлектрической проницаемости можно выразить через эффективную константу Брюстера B [5]

$$A = \frac{4\pi}{45} (\epsilon_0 + 2)^2 \frac{\Delta\alpha}{k_B T} = 2B\sqrt{\epsilon_0},$$

тогда

$$\eta_{ik}(\mathbf{r}) = A G(\mathbf{r}) \left[\lambda_{ip}(\mathbf{r}) \lambda_{kp}(\mathbf{r}) - \frac{1}{3} \lambda_{pq}(\mathbf{r}) \lambda_{pq}(\mathbf{r}) \delta_{ik} \right] \quad (2)$$

Интенсивность рассеянного света определяется формулой [6]

$$I = \frac{c}{4\pi} \langle E_i E_i^* \rangle = \frac{\pi c}{4\Lambda^4} (\langle O_i O_i^* \rangle - n_i n_j \langle O_i O_j^* \rangle) \quad (3)$$

Здесь E — напряженность электрического поля рассеянной волны; Λ — длина волны света в вакууме; c — скорость света; \mathbf{n} — единичный вектор,

коллинеарный волновому вектору $\mathbf{k} = \frac{2\pi\sqrt{\epsilon_0}}{\Lambda} \mathbf{n}$ рассеянной волны. В системе координат, в которой ось x_3 совпадает с направлением волнового вектора \mathbf{k}_0 падающего света, вектор \mathbf{n} имеет следующие компоненты: $n_1 = \sin \theta \cos \varphi$, $n_2 = \sin \theta \sin \varphi$, $n_3 = \cos \theta$, где θ — угол рассеяния, который отсчитывается от оси x_3 , а φ — азимутальный угол, отсчитываемый от оси x_1 . Отметим, что в рассматриваемом случае рэлеевского рассеяния $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0|$.

$$O_i = E_{0k} \int \eta_{ik}'(\mathbf{r}) \exp(-iq\mathbf{r}) dV, \quad (4)$$

где $\eta_{ik}' = \eta_{ik} - \langle \eta_{ik} \rangle$ — пространственная флуктуация диэлектрической проницаемости. Угловые скобки обозначают усреднение по объему; $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, E_0 — напряженность электрического поля падающей волны.

Будем рассматривать картину малоуглового рассеяния света. Тогда в скрещенных поляроидах, направленных вдоль осей x_1 и x_2 и помещенных по разные стороны образца, с точностью до разложения первого порядка по θ интенсивность определяется соотношением

$$I_{H_0} = \frac{\pi c}{4\Lambda^4 R_0^2} (\langle O_2 O_2^* \rangle - \sin 2\theta \sin \varphi \langle O_2 O_3^* \rangle) \quad (5)$$

Подставляя в формулу (5) значения компонент вектора \mathbf{O} из уравнения (4), найдем связь интенсивности малоуглового рассеяния I_{H_0} с корреляционными функциями флуктуаций тензора диэлектрической проницаемости

$$I_{H_0} = \frac{\pi c E_0^2}{4\Lambda^4 R_0^2} (\langle \overline{\eta_{21}' \eta_{21}'} \rangle - \sin 2\theta \sin \varphi \langle \overline{\eta_{21}' \eta_{31}'} \rangle), \quad (6)$$

где черта обозначает образ Фурье-функции в \mathbf{q} -пространстве.

Таким образом, для того чтобы найти картину светорассеяния, нужно определить связь корреляционной функции $\langle \eta_{ik}' \eta_{mn} \rangle$ со структурной мерой неоднородности образца. В нашем случае ею является корреляционная функция флюктуаций модуля сдвига $\langle G'G' \rangle$.

Для нахождения флюктуаций диэлектрической проницаемости представим в формуле (2) модуль упругости $G(\mathbf{r})$ и тензор $\lambda_{ik}(\mathbf{r})$ в виде суммы средней и флюктуирующей частей: $G = \langle G \rangle + G'$, $\lambda_{ik} = \langle \lambda_{ik} \rangle + \lambda_{ik}'$. Тогда с точностью до членов первого порядка по флюктуациям G' и λ_{ik}' получим

$$A^{-1} \eta_{ik}'(\mathbf{r}) = \langle G \rangle \left[\langle \lambda_{ip} \rangle \lambda_{kp}'(\mathbf{r}) + \langle \lambda_{kp} \rangle \lambda_{ip}'(\mathbf{r}) - \frac{2}{3} \langle \lambda_{pq} \rangle \lambda_{pq}'(\mathbf{r}) \delta_{ik} \right] + \\ + G'(\mathbf{r}) \left(\langle \lambda_{ip} \rangle \langle \lambda_{kp} \rangle - \frac{1}{3} \langle \lambda_{pq} \rangle \langle \lambda_{pq} \rangle \delta_{ik} \right) \quad (7)$$

Положим, что в рассматриваемой системе координат средний тензор $\langle \lambda_{ik} \rangle$ диагонален. Тогда его можно представить в виде $\langle \lambda_{ik} \rangle = \lambda_{(i)} \delta_{ik}$ (по индексу, заключенному в скобки, суммирование не проводится). Очевидно, что флюктуационная часть тензора не может быть диагональна вследствие случайных поворотов областей неоднородности при деформировании тела как целого. Это происходит из-за неоднородных внутренних деформаций. Выражение (7) в этом случае принимает вид

$$A^{-1} \eta_{ik}'(\mathbf{r}) = \langle G \rangle \left[\lambda_{(k)} \lambda_{ik}'(\mathbf{r}) + \lambda_{(i)} \lambda_{ki}'(\mathbf{r}) - \frac{2}{3} \sum_p \lambda_p \lambda_{pp}'(\mathbf{r}) \delta_{ik} \right] + \\ + G'(\mathbf{r}) \left[\lambda_{(i)} \lambda_{(k)} - \frac{1}{3} \sum_p \lambda_p^2 \right] \delta_{ik} \quad (8)$$

Отсюда легко найти и корреляционную функцию флюктуаций диэлектрических проницаемостей

$$A^{-2} \langle \eta_{ik}' \eta_{mn}' \rangle = \langle G \rangle^2 \left\{ \lambda_{(k)} \lambda_{(n)} \langle \lambda_{ik}' \lambda_{mn}' \rangle + \lambda_{(i)} \lambda_{(n)} \langle \lambda_{ki}' \lambda_{mn}' \rangle + \right. \\ + \lambda_{(k)} \lambda_{(m)} \langle \lambda_{ik}' \lambda_{nm}' \rangle + \lambda_{(i)} \lambda_{(m)} \langle \lambda_{ki}' \lambda_{nm}' \rangle - \frac{2}{3} \sum_p \lambda_p \left[(\lambda_{(n)} \langle \lambda_{pp}' \lambda_{mn}' \rangle + \right. \\ \left. + \lambda_{(m)} \langle \lambda_{pp}' \lambda_{nm}' \rangle) \delta_{ik} + (\lambda_{(k)} \langle \lambda_{pp}' \lambda_{ik}' \rangle + \lambda_{(i)} \langle \lambda_{pp}' \lambda_{ki}' \rangle) \delta_{mn} \right] + \\ + \frac{4}{9} \sum_{p,q} \lambda_p \lambda_q \langle \lambda_{pp}' \lambda_{qq}' \rangle \delta_{ik} \delta_{mn} \left. \right\} + \langle G \rangle \left\{ \left(\lambda_{(m)} \lambda_{(n)} - \frac{1}{3} \sum_q \lambda_q^2 \right) \times \right. \\ \times \delta_{mn} \left[\lambda_{(k)} \langle G' \lambda_{ik} \rangle + \lambda_{(i)} \langle G' \lambda_{ki} \rangle - \frac{2}{3} \delta_{ik} \sum_p \lambda_p \langle G' \lambda_{pp}' \rangle \right] + \\ + \left[\lambda_{(i)} \lambda_{(k)} - \frac{1}{3} \sum_q \lambda_q^2 \right] \delta_{ik} \left[\lambda_{(n)} \langle G' \lambda_{mn}' \rangle + \lambda_{(m)} \langle G' \lambda_{nm}' \rangle - \right. \\ \left. - \frac{2}{3} \delta_{mn} \sum_p \lambda_p \langle G' \lambda_{pp}' \rangle \right] \left. \right\} + \langle G' G' \rangle \left[\lambda_{(i)} \lambda_{(k)} - \frac{1}{3} \sum_p \lambda_p^2 \right] \times \\ \times \left[\lambda_{(m)} \lambda_{(n)} - \frac{1}{3} \sum_q \lambda_q^2 \right] \delta_{ik} \delta_{mn}. \quad (9)$$

Видно, что $\langle \eta_{ik}' \eta_{mn}' \rangle$ зависит от трех видов корреляционных функций: $\langle \lambda_{ik}' \lambda_{mn}' \rangle$, $\langle G' \lambda_{ik}' \rangle$ и $\langle G' G' \rangle$. Ранее было показано [5], что корреляционные функции флюктуаций упругих полей $\langle \lambda_{ik}' \lambda_{mn}' \rangle$ и смешанные корреляционные функции $\langle G' \lambda_{ik}' \rangle$ несжимаемых упругих материалов следующим образом связаны со структурной мерой неоднородности $\langle G' G' \rangle$:

$$\langle \lambda_{ik}' \lambda_{mn}' \rangle = \langle G \rangle^{-2} \lambda_i \lambda_m Q_{ik} Q_{mn} (\delta + \lambda_i^{-2} \Phi_{pp}) (\delta + \lambda_m^{-2} \Phi_{qq}) \langle G' G' \rangle \quad (10)$$

$$\langle G' \lambda_{ik}' \rangle = \langle G \rangle^{-1} \lambda_i Q_{ik} (\delta + \lambda_i^{-2} \Phi_{pp}) \langle G' G' \rangle \quad (11)$$

Здесь Q_{ik} , Φ_{pp} и δ — линейные интегральные операторы, ядрами которых служат вторые производные функции Грина Q_{ik} и Φ_{pp} , а также δ -функция

Дираха $\delta(\mathbf{r}_0)$. Индексы, стоящие после запятой, обозначают дифференцирование по соответствующим координатам, связанным с недеформированной средой. Функции Грина удовлетворяют уравнениям

$$Q_{ik} = -\delta(\mathbf{r}_0), \quad \sum_k \lambda_k^{-2} \Phi_{ik} = -\delta(\mathbf{r}_0) \quad (12)$$

Формулы (10) и (11) справедливы и при конечных деформациях. Подставляя их в выражение (9), находим искомое соотношение между корреляционной функцией флуктуаций тензора диэлектрической проницаемости и структурной мерой неоднородности

$$\langle \eta_{ik}' \eta_{mn}' \rangle = A^2 \Pi_{ik} \Pi_{mn} \langle G' G' \rangle \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Pi_{ik} = & \lambda_{(i)} \lambda_{(k)} (\delta_{ik} + 2Q_{ik}) \delta - \frac{1}{3} \delta_{ik} \sum_p \lambda_p^2 (\delta + 2Q_{pp}) + \\ & + \left[\lambda_{(i)}^{-1} \lambda_{(k)}^{-1} (\lambda_{(i)}^2 + \lambda_{(k)}^2) Q_{ik} + \frac{2}{3} \delta_{ik} \delta \right] \Phi_{pp} \end{aligned} \quad (14)$$

Далее, выполняя преобразование Фурье с волновым вектором \mathbf{q} , как этоdictуется формулой (6), и используя теорему об интегральных свертках, получим простое алгебраическое выражение для Фурье-образа функции $\langle \eta_{ik}' \eta_{mn}' \rangle$

$$\overline{\langle \eta_{ik}' \eta_{mn}' \rangle} = A^2 \bar{\Pi}_{ik} \bar{\Pi}_{mn} \langle \bar{G}' \bar{G}' \rangle \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \bar{\Pi}_{ik} = & \left[\lambda_{(i)} \lambda_{(k)} - \frac{1}{3} \sum_p \lambda_p^2 \right] \delta_{ik} - 2 \left[\lambda_{(i)} \lambda_{(k)} h_i h_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} \sum_p \lambda_p^2 h_p^2 \right] + \\ & + \left\{ \lambda_{(i)} \lambda_{(k)} [\lambda_{(i)}^{-2} + \lambda_{(k)}^{-2}] h_i h_k - \frac{2}{3} \delta_{ik} \right\} \left(\sum_p \lambda_p^{-2} h_p^2 \right)^{-1} \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь h_i компоненты единичного вектора \mathbf{h} , коллинеарного вектору \mathbf{q} . Из простых геометрических соображений находим вид проекций вектора \mathbf{h} на оси лабораторной системы координат

$$h_1 = \cos \frac{\theta}{2} \cos \varphi, \quad h_2 = \cos \frac{\theta}{2} \sin \varphi, \quad h_3 = -\sin \frac{\theta}{2} \quad (17)$$

Применим результаты предыдущего раздела для расчета интенсивности малоуглового рассеяния света I_{H_v} структурно-неоднородной полимерной сеткой, подвергнутой одноосному растяжению вдоль оси x_1 . В этом случае компоненты среднего тензора деформаций $\langle \lambda_{ik} \rangle$ имеют вид $\lambda_1 = \lambda$, $\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2}$ (здесь использовано условие несжимаемости $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$). Для вычисления I_{H_v} по формуле (6) необходимо определить значения двух корреляционных функций

$$\overline{\langle \eta_{21}' \eta_{21}' \rangle} = A^2 \bar{\Pi}_{21}^2 \langle \bar{G}' \bar{G}' \rangle, \quad \overline{\langle \eta_{21}' \eta_{31}' \rangle} = A^2 \bar{\Pi}_{21} \bar{\Pi}_{31} \langle \bar{G}' \bar{G}' \rangle \quad (18)$$

Подставляя в уравнение (16) значения λ_i , при одноосном растяжении получим

$$\bar{\Pi}_{21} = \Pi(\lambda, h_1) h_2, \quad \bar{\Pi}_{31} = \Pi(\lambda, h_1) h_3 \quad (19)$$

$$\Pi(\lambda, h_1) = h_1 \sqrt{\lambda} (\lambda^3 - 1) (2h_1^2 - 1) [\lambda^3 - h_1^2 (\lambda^3 - 1)]^{-1}$$

Тогда из соотношений (6), (17) – (19) следует искомое выражение для интенсивности рассеяния света в скрещенных поляризаторах

$$I_{H_v} = \pi c \epsilon_0 E_0^2 B^2 \Lambda^{-4} R_0^{-2} \langle \bar{G}' \bar{G}' \rangle S_{H_v}(\lambda, \varphi) \quad (20)$$

$$S_{H_v}(\lambda, \varphi) = \frac{1}{16} \lambda (\lambda^3 - 1)^2 \sin^2 4\varphi [1 + (\lambda^3 - 1) \sin^2 \varphi]^{-2}$$

В этом выражении учтено, что второе слагаемое в формуле (6) имеет второй порядок малости по θ и, следовательно, может быть опущено. Тот факт, что функция $S_{H_0}(\lambda, \varphi)$ не зависит явно от угла θ , означает лишь, что в пределах достаточно малых углов рассеяния интенсивность рассеянного света практически постоянна при фиксированных значениях азимутального угла φ и растяжения λ .

Из формулы (20) следует, что зависимость интенсивности светорассеяния от удлинения и азимутального угла определяется функцией $S_{H_0}(\lambda, \varphi)$. Анализ этой функции показывает, что она описывает симметричную относительно осей координат восьмилепестковую картину, создаваемую на

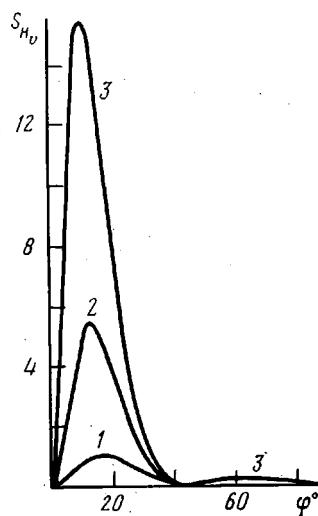


Рис. 1

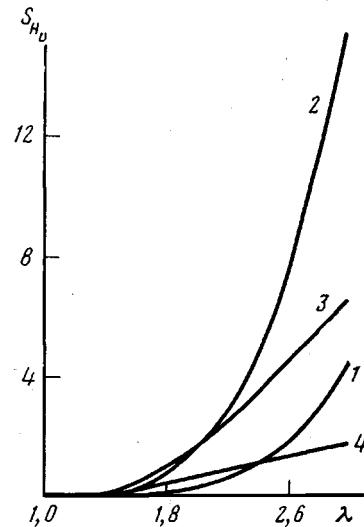


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость функции $S_{H_0}(\lambda, \varphi)$ от азимутального угла φ при $\lambda=1,8$ (1); $2,4$ (2) и $3,0$ (3)

Рис. 2. Зависимость функции $S_{H_0}(\lambda, \varphi)$ от величины растяжения образца λ для $\varphi=3^\circ$ (1), 9° (2), 21° (3) и 30° (4)

экране рассеянным светом, что хорошо согласуется с известными экспериментальными данными, полученными в работах [3, 4].

На рис. 1 показана зависимость функции $S_{H_0}(\lambda, \varphi)$ от угла φ при фиксированных значениях удлинения. Видно, что формула (20) правильно описывает расположение основных (с большой интенсивностью) и боковых (с малой интенсивностью) лепестков по отношению к оси растяжения (сравните с фото, приведенным в работе [4]). Напомним, что угол φ отсчитывается от оси x_1 , вдоль которой образец растягивается. Подчеркнем, что при выводе формулы для интенсивности рассеянного света (20) не использовали модельное одночастичное представление неоднородного материала с привлечением решений краевых задач о распределении упругих полей вокруг включений, как это делали в работах [3, 4]. Развитый операторный метод основан на более общих представлениях о структуре гетерогенных материалов как случайно-неоднородных сред. В частности, данный метод справедлив не только для матричных (односвязанных), но и для статистических (многосвязанных) смесей.

Помимо хорошего согласования с известными результатами найденные формулы позволяют предсказать картину светорассеяния при больших удлинениях образца. На рис. 2 показаны зависимости интенсивности рассеяния света от величины растяжения образца при некоторых фиксированных значениях угла φ . С увеличением λ интенсивность возрастает нелинейным образом. Наиболее ярко этот эффект проявляется при деформациях выше 60%, при которых выводы линейной теории неприменимы.

Еще один интересный результат, как видно из рис. 1, заключается в сужении угла между основными лепестками в первом и четвертом, а также

во втором и третьем квадрантах при увеличении степени растяжения. В частности, уменьшение этого угла между максимальными положениями интенсивности при растяжении образца на 200% относительно того же образца, растянутого на 80%, должно составлять $\sim 14^\circ$. Отметим, что положение боковых лепестков практически не зависит от удлинения. Эти эффекты обусловлены ростом анизотропии флуктуаций диэлектрической проницаемости сетчатого полимера при растяжении.

Авторы благодарят С. Я. Френкеля за интерес и внимание, проявленное к данной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волков Т. И., Баранов В. Г. В кн.: Новое в методах исследования полимеров / Под ред. Рогова З. А., Зубова В. П. М.: Химия, 1968, с. 7.
2. Стейн Р. С. В кн.: Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Ки Б. М.: Мир, 1966, с. 131.
3. Ong C. S., Stein R. S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 9, p. 1899.
4. Покровский В. Н., Долгова И. Ф. Оптика и спектроскопия, 1979, т. 46, № 5, с. 971.
5. Згаевский В. Э., Патлаҗан С. А. Оптика и спектроскопия, 1982, т. 52, № 3, с. 515.
6. Ландau Л. Д., Либшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1982, с. 562.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
22.XI.1983

CORRELATIONAL THEORY OF RAYLEIGH LIGHT SCATTERING IN STRUCTURALLY HETEROGENEOUS AMORPHOUS POLYMERS AT FINITE STRAINS

Patlažhan S. A., Zgaevskii V. E.

Summary

The theoretical correlations between intensity of small-angle light scattering by strained network polymers and binary correlational functions of fluctuations of the elasticity modulus have been derived. The light scattering data have been analysed in the wide strain range.