

УДК 541.64:539.3

ТЕОРИЯ КРУПНОМАСШТАБНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В УПРУГО-ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ

© 1994 г. С. В. Панюков*, И. И. Потемкин**

*Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук
117924 Москва, Ленинский пр., 53

** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 17.06.93 г.

В рамках модели квазисетки зацеплений вычислена свободная энергия Ландау сильнодеформированных слабосшитых полимерных сеток, в которых существенную роль играют топологические ограничения. Показано, что случайные внутренние напряжения в таких полимерах приводят к возникновению пространственных неоднородностей плотности, масштаб которых существенно превышает размер элементарной ячейки квазисетки. Теоретически изучена кинетика появления таких неоднородностей и показано, что она находится в соответствии с результатами нейтронных экспериментов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Согласно большинству современных теорий высокоэластичности [1], не существует никаких пространственных корреляций на масштабах, больших, чем размер (mesh size) элементарной ячейки полимерной сетки (или, на конечных временах, квазисетки в расплавах [2]). Однако эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов полимерными сетками и расплавами [3 - 7] указывают на существенную гетерогенность этих веществ на значительно больших масштабах.

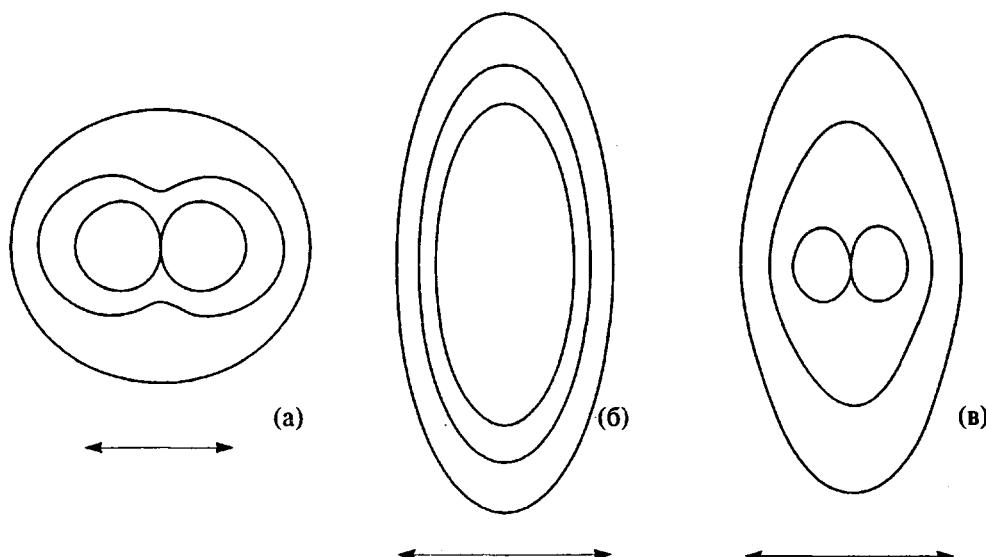
В соответствии с классическими теориями в подвергнутых одноосному растяжению материалах линии изоинтенсивности рассеянных нейтронов должны иметь форму эллипсов. Такие кривые действительно наблюдались на малых временах (или, что эквивалентно, при низких температурах) после мгновенного растяжения полимерных сеток и расплавов [4, 5]. Однако в дальнейшем (или при высоких температурах) они трансформировались в кривые типа бабочки с максимумом в направлении растяжения сетки (так называемый *abnormal butterfly pattern* (рисунок а)).

Чтобы объяснить столь неожиданные результаты, были предложены различные теории. В частности, было показано [8 - 11], что уже учет термодинамических флуктуаций плотности приводит к фигурам типа бабочки, но они имеют максимумы в направлении, перпендикулярном растяжению материала (*normal butterfly pattern*). Для объяснения экспериментально наблюдавшихся картин типа *abnormal butterfly* использовалась гипотеза о наличии статистических флуктуаций модулей упругости вследствие вмороженных в процессе приготовления сеток точечных дефектов

[12]. Последние, очевидно, отсутствуют в расплавах полимеров, что указывает на недостаточность этой гипотезы для объяснения обсуждаемых эффектов.

В настоящей работе для прояснения физической ситуации рассмотрим на конечных временах модель полимерного расплава с учетом топологических ограничений. Покажем, что на масштабах, больших размера элементарной ячейки квазисетки, существуют неоднородности плотности мономерных звеньев, которые возникают из-за случайного пространственного распределения квазисшивок. Именно эти неоднородности обусловливают наблюдаемую [5] на малых волновых векторах анизотропию рассеяния типа *abnormal butterfly*. Наличие таких крупномасштабных неоднородностей, размеры которых существенно превышают размер элементарной ячейки квазисетки, связано с возникающими в полимере внутренними напряжениями. Существенно, что релаксация внутренних напряжений в твердом теле, которым является рассматриваемая система, происходит сначала на больших масштабах. Именно этим объясняется тот факт, что в экспериментах [5] линии изоинтенсивности типа *abnormal butterfly* появляются сначала на малых волновых векторах \mathbf{q} и только в дальнейшем распространяются в область всех больших \mathbf{q} (рисунок в). Хорошо известно [13], что в полимерных жидкостях ситуация обратная: релаксация начинается с мелкомасштабных мод флуктуаций плотности с большими волновыми векторами \mathbf{q} .

Таким образом, для адекватного описания экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов на полимерных расплавах следует учсть неаффинность деформации образца, что возможно



Теоретически рассчитанная динамика развития эффекта "бабочка" в слабосшитых полимерных сетках. а – стабилизированный эффект бабочки на больших временах; б – непосредственно после одноосного растяжения; в – появление на малых волновых векторах \mathbf{q} "крыльев бабочки".

только в рамках теории упругости твердых тел. К сожалению, стандартный подход Ландау [14] мало приспособлен для описания сильнодеформированных полимеров, поскольку в этом случае тензор деформаций

$$u_{\mu\nu}(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} [\partial u_\mu(\mathbf{x}) / \partial x_\nu + \partial u_\nu(\mathbf{x}) / \partial x_\mu] \quad (1)$$

не мал ($|u_{\mu\nu}| \geq 1$). Здесь вектор \mathbf{u} с координатами $u_\mu = x_\mu - x_\mu^{(0)}$, $\mu = x, y, z$ описывает смещение точек тела относительно его нерастянутого состояния. Чтобы обойти эту трудность, рассмотрим в качестве "недеформированного" пространственно однородного состояния существенно анизотропное состояние полимера, аффинно-растянутого в λ_μ раз вдоль координатных осей $\mu = x, y, z$. Поскольку на больших масштабах растяжение всегда аффинно, длинноволновые компоненты тензора деформации (1) малы и могут быть адекватно описаны уже в гауссовом приближении.

В разделе 3 этой статьи получено выражение для функционала свободной энергии полимерного расплава

$$\begin{aligned} F\{\mathbf{u}, \mathbf{f}\} / T = & \frac{\rho}{4N_e} \int d\mathbf{x} \sum_{\mu, \nu, \beta} \frac{\lambda_\mu \lambda_\nu}{\lambda_\beta} \nabla_\mu u_\beta(\mathbf{x}) \nabla_\nu u_\beta(\mathbf{x}) - \\ & - \rho \int d\mathbf{x} \sum_\beta f_\beta(\mathbf{x}) u_\beta(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} B \int d\mathbf{x} \rho^2(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (2)$$

с плотностью мономерных звеньев

$$\rho(\mathbf{x}) = \rho \left[1 - \sum_\mu \nabla_\mu u_\mu(\mathbf{x}) \right], \quad (3)$$

которое описывает упругие деформации полимера на временах, малых по сравнению с максимальным временем релаксации [2] его цепей. Это выражение позволяет описать упругие свойства не только расплавов, но также слабосшитых полимерных сеток, в которых определяющую роль играют топологические ограничения.

В формуле (2) T и ρ являются соответственно температурой и средней по объему плотностью полимера; N_e – среднее число мономерных звеньев между двумя соседними квазисшивками; B – второй вириальный коэффициент взаимодействия мономерных звеньев.

Функция $f_\alpha(\mathbf{x})$ в выражении (2) описывает случайные внутренние напряжения в расплавах, которые появляются из-за хаотичности распределения в них квазисшивок. Именно такие напряжения приводят к установлению пространственно-неоднородного распределения плотности в полимере, которое обусловливает необычные картины изоинтенсивности рассеяния нейтронов. Интенсивность такого рассеяния на конечных волновых векторах \mathbf{q} пропорциональна корреляционной функции I_q флуктуаций плотности мономерных звеньев полимера. Для ее нахождения необходимо в разложении (2) принять во внимание члены, содержащие высшие производные от смещения $u_\mu(\mathbf{x})$. Соответствующее выражение для свободной энергии получено в разделе 3.

2. ВЫБОР МОДЕЛИ

Запреты самопересечений цепей, именуемые обычно топологическими ограничениями, создают вдоль каждой макромолекулы в системах сильноперепутанных цепей (расплавах) эффек-

тивную трубку [2]. Поскольку на масштабах, меньших характерного размера трубы, участки цепочек являются гауссовыми, этот размер равен $aN_e^{1/2}$, где a – размер мономерного звена цепочки. На временах, меньших характерного времени рептации $\tau \sim N^3/N_e$ цепочек со степенью полимеризации N , рассматриваемая система ведет себя как квазисетка относительно упругих деформаций. Именно на таких временах проводили эксперименты по нейтронному рассеянию.

Для описания упругих свойств квазисеток концевые эффекты цепочек несущественны. Поэтому вместо исходной можно рассмотреть систему, полученную сшиванием всех цепочек в одну сильнонепрерыванную цепь со степенью полимеризации $N \rightarrow \infty$.

Будем говорить, что две конформации цепочки топологически эквивалентны, если они находятся в одной трубке. Каждой из таких трубок будем приписывать свой индекс τ . Запишем статистическую сумму цепи, находящейся в трубке τ в виде

$$Z_\tau^{(0)} = \sum_{\theta} \delta[\tau, \theta \{x^{(0)}(s)\}] W\{x^{(0)}(s)\}, \quad (4)$$

где $W\{x^{(0)}(s)\}$ – статистический вес фантомной цепи, а функция $\delta[\tau, \theta]$ описывает топологические ограничения, причем

$$\delta[\tau, \theta] = \begin{cases} 1, & \tau = \theta \\ 0, & \tau \neq \theta \end{cases}, \quad \sum_{\theta} \delta[\tau, \theta] = 1. \quad (5)$$

Эта функция выделяет из полного набора конформаций только те, в которых цепь находится в трубке τ . В континуальном пределе на языке координат $x^{(0)}(s)$ мономерных звеньев, находящихся в трубке $R(s)$, функцию (5) можно аппроксимировать как [15]

$$\delta[\tau \{R(s)\}, \theta \{x^{(0)}(s)\}] = \Delta^{-1} \exp \left\{ - \int_0^N ds C \frac{[x^{(0)}(s) - R(s)]^2}{a^2 N_e} \right\} \quad (6)$$

и заменить суммирование по θ в формулах (4) и (5) интегрированием по $x^{(0)}(s)$. Константа Δ^{-1} в выражении (6) определяется из условия нормировки (5), а константа C – из простых скейлинговых оценок [13]: свободная энергия цепи в трубке диаметром $D = aN_e^{1/2}$ имеет вид $\Delta F/T \sim N/N_e$. С другой стороны из формулы (6) видно, что $\Delta F/T \sim NC \langle (x^{(0)} - R)^2 \rangle / a^2 N_e \sim NC$, откуда $C \sim N_e^{-1}$.

Для простоты будем считать полимерный расплав несжимаемым. В рамках рассматриваемой нами модели статистическую сумму (4) системы,

топология которой характеризуется набором координат $\{R(s)\}$, можно записать в виде интеграла

$$Z^{(0)} \{R(s)\} = \int D x^{(0)}(s) Z^{(0)} \{x^{(0)}(s), R(s)\} \quad (7)$$

от функционала

$$\begin{aligned} Z^{(0)} \{x^{(0)}(s), R(s)\} = \\ = \delta \left(\int_0^N ds \delta[x^{(0)} - x^{(0)}(s)] - \rho^{(0)} \right) \times \\ \times \exp \left\{ - \int_0^N ds \left[\left(\frac{\dot{x}^{(0)}(s)}{a} \right)^2 + \frac{[x^{(0)}(s) - R(s)]^2}{a^2 N_e^2} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\rho^{(0)}$ – усредненная по объему плотность расплава, а $\dot{x}^{(0)}(s) \equiv \frac{dx^{(0)}(s)}{ds}$.

Рассмотрим теперь произвольным образом деформированную квазисетку. Будем описывать макроскопическую деформацию рассматриваемой системы функцией $x_{\mu} = f_{\mu}(x^{(0)})$, где x и $x^{(0)}$ – соответствующие координаты деформированных и недеформированных точек среды. Поскольку при такой деформации преобразование координат $x_{\mu}(s) = f_{\mu}(x^{(0)}(s))$ не изменяет топологию системы, справедливо равенство

$$\theta \{x(s)\} = \theta \{x^{(0)}(s)\}, \quad (9)$$

которое позволяет распространить определение функции $\delta[\tau, \theta]$ (5) на случай произвольно деформированной системы. Для образца, растянутого в λ_{μ} раз вдоль соответствующих осей $\mu = x, y, z$, функция $f_{\mu}(x^{(0)})$ имеет вид $f_{\mu}(x^{(0)}) = \lambda_{\mu} x_{\mu}^{(0)} + u_{\mu}(\lambda x^{(0)})$, где $\lambda x^{(0)}$ – вектор с координатами $\lambda_{\mu} x_{\mu}^{(0)}$, а u_{μ} – вектор смещений (1).

Прежде чем записать в явном виде статистическую сумму деформированной квазисетки, обратимся к эксперименту. Наиболее детально процессы релаксации в полимерных расплавах изучали в экспериментах по рассеянию нейтронов на помещенном в квазисетку полимерном растворителе, состоящем из достаточно коротких цепочек с числом мономеров $l \leq N_e$. Энтропийный вклад таких цепей в свободную энергию системы равен

$$\frac{T}{2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} B_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} c_{-\mathbf{q}}, \quad B_{\mathbf{q}} = c^{-1} \left[l^{-1} + \frac{\mathbf{q}^2 a^2}{8} \right], \quad (10)$$

где c – средняя плотность звеньев растворителя. В расплаве локальная плотность $c(x)$ связана с плотностью $\rho(x)$ звеньев квазисетки условием несжимаемости $c_{\mathbf{q}} = -\rho_{\mathbf{q}}$. Поэтому в соответствии с формулой (10), двухкомпонентная система, состоящая из квазисетки и полимерного растворителя, может рассматриваться как однокомпонентная с эффективным параметром взаимодействия $B_{\mathbf{q}}$. Согласно Эдвардсу [16], наиболее

простой способ учета этого взаимодействия состоит во введении случайного гауссова поля $h(x)$ с корреляторами

$$\langle h_q \rangle_h = 0, \quad \langle h_q h_{-q} \rangle_h = -B_q. \quad (11)$$

Поскольку вектор смещений u_μ (1) является флюктуирующей величиной, для такой системы статистическую сумму с топологией, характеризующейся набором координат $\{R(s)\}$, можно записать в виде функционального интеграла по векторам u_μ

$$Z\{\mathbf{x}^{(0)}, \mathbf{R}\} = \left\langle \int D\mathbf{x} D\mathbf{u} \exp \left[- \int_0^N ds \left[\left(\frac{\dot{\mathbf{x}}(s)}{a} \right)^2 + \frac{[\lambda^{-1}\mathbf{x}(s) - \lambda^{-1}\mathbf{u}(\lambda\mathbf{x}^{(0)}(s)) - \mathbf{R}(s)]^2}{a^2 N_e^2} + h(\mathbf{x}(s)) \right] \right] \right\rangle_h, \quad (12)$$

где $\lambda^{-1}\mathbf{x}$ и $\lambda^{-1}\mathbf{u}$ соответственно вектора с компонентами $\lambda_\mu^{-1}x_\mu$ и $\lambda_\mu^{-1}u_\mu$, $\mu = x, y, z$.

При описании полуразбавленных растворов цепей в низкомолекулярном растворителе также можно воспользоваться формулой (12), если перейти к описанию системы в единицах блобов де Женна [2] размера ξ , состоящих из g мономерных звеньев. Длина цепочки в этих единицах, очевидно, отличается от числа ее мономерных звеньев, что не позволяет непосредственно использовать введенную выше модель полимера. Сделать это позволяет переход от блобов де Женна к новым структурным единицам. Каждый блоб удобно формально рассматривать как гауссовую цепочку, состоящую из g мономеров с перенормированными параметрами – размером $\hat{a} = \xi/g^{1/2}$ и вироальным коэффициентом парного взаимодействия \hat{B} . Величина последнего может быть получена из условия

$$z = \hat{B}g^{1/2}\hat{a}^{-3} \sim 1 \quad (13)$$

для параметра z теории возмущений полимерной цепи [17] в сильнофлюктуирующем полуразбавленном растворе. Используя явные выражения $\xi = a\Phi^{-3/4}$ и $g = \Phi^{-5/4}$ [2] для такого раствора, находим

$$\hat{a} = a\Phi^{-1/8}, \quad \hat{B} = a^3\Phi^{1/4}, \quad (14)$$

где $\Phi = \lambda^{-3}$ – объемная доля полимера в растворе, λ – коэффициент набухания.

Итак, для описания полуразбавленных растворов полимерных цепей достаточно в формуле (12) в слагаемом $\int_0^N ds \left(\frac{\dot{\mathbf{x}}(s)}{a} \right)^2$ сделать замену $a \rightarrow \hat{a}$ и перенормировать в выражении (11) параметр взаимодействия согласно формуле (14).

3. ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ СЛАБОСШИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Как уже было сказано во Введении, рассмотренная в разделе 2 модель позволяет также описать упругие свойства слабосшитых полимерных сеток, в которых существенную роль играют топологические ограничения. Будем для определенности считать, что такая сетка приготавливается в равновесных относительно образования и разрыва химических связей условиях. Тогда вероятность распределения координат $\{\mathbf{x}^{(0)}(s)\}$ мономерных звеньев сетки, топология которых характеризуется набором координат $\{\mathbf{R}(s)\}$, имеет вид [18]

$$P^{(0)}\{\mathbf{x}^{(0)}, \mathbf{R}\} = \frac{Z^{(0)}\{\mathbf{x}^{(0)}, \mathbf{R}\}}{\int DR D\mathbf{x}^{(0)} Z^{(0)}\{\mathbf{x}^{(0)}, \mathbf{R}\}}, \quad (15)$$

где функционал $Z^{(0)}$ дается выражением (8). Используя формулы (12) и (15), запишем выражение для свободной энергии деформированной сетки в виде [15, 18]

$$F = -T \int D\mathbf{x}^{(0)} DR P^{(0)}\{\mathbf{x}^{(0)}, \mathbf{R}\} \ln Z\{\mathbf{x}^{(0)}, \mathbf{R}\} = \frac{dF}{dm} \Big|_{m=0}. \quad (16)$$

В рамках метода реплик [19] m считается целым положительным числом. Тогда F_m имеет смысл свободной энергии

$$F_m = -T \ln Z_m, \quad Z_m = \int D\mathbf{x}^{(0)} DR Z^{(0)}\{\mathbf{x}^{(0)}, \mathbf{R}\} Z^m\{\mathbf{x}^{(0)}, \mathbf{R}\} \quad (17)$$

репличной системы, в которой сетка приготавливается в трехмерном пространстве, а ее деформация описывается в пространстве размерности $3m$.

Для нахождения функционала свободной энергии $F\{\mathbf{u}, \mathbf{f}\}$ выполним в выражении (17) интегрирование по переменным \mathbf{R} и $\mathbf{x}^{(k)}$ ($k = 1, 2, \dots, m$), характеризующим микросостояние системы. Ниже покажем, что результат этого интегрирования может быть представлен в виде

$$Z_m = \int D\mathbf{f} W\{\mathbf{f}\} \prod_{k=1}^m \int D\mathbf{u}^{(k)} \exp[-F\{\mathbf{u}^{(k)}, \mathbf{f}\}/T]. \quad (18)$$

Подставляя это выражение в формулы (17) и (16) для свободной энергии, получим следующее

выражение:

$$F = -T \int Df P\{f\} \ln \int Du \exp [-F\{u, f\}/T], \quad (19)$$

где

$$P\{f\} = W\{f\} / \int Df W\{f\} \quad (20)$$

имеет смысл вероятности распределения случайной силы $f_{\mu q}$, которая возникает из-за наличия случайного распределения квазишников в сетке. Соответственно входящий в выражение (19) функционал $F\{u, f\}$ имеет смысл искомой свободной энергии Ландау.

Для получения выражения (18) произведем в формуле (12) разложение по степеням поля h и смещения u , ограничиваясь при этом квадратичными слагаемыми. Вычисляя гауссовые интегралы по переменным R и $x^{(k)}$ ($k = 0, 1, \dots, m$) в выражении (17), получаем

$$\begin{aligned} Z_m &= \prod_{k=1}^m \int D u^{(k)} \exp \left\{ -\rho \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \sum_{\mu} A_{\mu}(\mathbf{q}) \times \right. \\ &\times \sum_{k=1}^m u_{\mu q}^{(k)} u_{\mu-q}^{(k)} + \rho \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \sum_{\mu, \nu} f_{\mu\nu}(\mathbf{q}) \sum_{k, l=1}^m u_{\mu q}^{(k)} u_{\nu-q}^{(l)} - \\ &\left. - \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} B_q \sum_{k=1}^m \rho_q^{(k)} \rho_{-q}^{(k)} \right\}, \end{aligned} \quad (21)$$

где плотности $\rho^{(k)}$ в каждой из реплик $k = 1, 2, \dots, m$ связаны с соответствующими смещениями $u^{(k)}$ соотношением

$$\rho_q = -i\rho \sum_{\mu} u_{\mu q} q_{\mu} E_{\mu}(\mathbf{q}) \quad (22)$$

(явный вид функций $A_{\mu}(\mathbf{q})$, $E_{\mu}(\mathbf{q})$, $f_{\mu\nu}(\mathbf{q})$ см. в Приложении).

Недиагональные по репличным индексам слагаемые в выражении (21) линеаризуются преобразованием Хаббарда–Стратоновича с помощью введения случайного поля $f_{\mu q}$. В результате формула (21) принимает вид (18), где

$$W\{f\} = \exp \left\{ -\frac{\rho}{4} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \sum_{\mu, \nu} f_{\mu\nu}^{-1}(\mathbf{q}) f_{\mu q} f_{\nu-q} \right\}. \quad (23)$$

Матрица f^{-1} является обратной к матрице f с компонентами $f_{\mu\nu}$, а функционал Ландау дается выражением

$$\begin{aligned} F\{u, f\}/T &= \rho \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \sum_{\mu} A_{\mu}(\mathbf{q}) u_{\mu q} u_{\mu-q} - \\ &- \rho \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \sum_{\mu} f_{\mu q} u_{\mu-q} + \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} B_q \rho_q \rho_{-q}, \end{aligned} \quad (24)$$

где фурье-компоненты плотности ρ_q определены в формуле (22).

Таким образом, получили явный вид функционала свободной энергии (24), который зависит от случайной гауссовой силы f с корреляторами

$$f_{\mu q} = 0, \quad \overline{f_{\mu q} f_{\nu-q}} = \frac{2}{\rho} f_{\mu\nu}(\mathbf{q}), \quad (25)$$

вычисленными с помощью функции распределения (20).

4. ДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ В СИЛЬНОДЕФОРМИРОВАННЫХ СЛАБОСШИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ

Динамика процессов релаксации в твердых телах описывается уравнениями Ланжевена [13, 14, 16]

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} \frac{\partial}{\partial x_{\nu}} (\sigma_{\mu\nu}(x, t) + \sigma'_{\mu\nu}(x, t)) &= \xi_{\mu}(x, t), \\ \sigma_{\mu\nu} &= \frac{\delta F\{u\}}{\delta u_{\mu\nu}}, \quad \mu, \nu = x, y, z, \end{aligned} \quad (26)$$

где σ' – диссипативный тензор напряжений [14]

$$\sigma'_{\mu\nu} = 2\eta \left(\frac{\partial u_{\mu\nu}}{\partial t} - \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} \sum_{\beta} \frac{\partial u_{\beta\beta}}{\partial t} \right) + \zeta \delta_{\mu\nu} \sum_{\beta} \frac{\partial u_{\beta\beta}}{\partial t}. \quad (27)$$

Здесь η и ζ – эффективные коэффициенты вязкости. Фурье-компоненты корреляторов случайной гауссовой силы ξ согласованы с видом диссипативного тензора (27) [20]

$$\begin{aligned} \langle \xi_{\mu q}(t) \rangle &= 0, \\ \langle \xi_{\mu q}(t) \xi_{\nu-q}(t') \rangle &= 2T \left[\eta \left(\mathbf{q}^2 \delta_{\mu\nu} + \frac{1}{3} q_{\mu} q_{\nu} \right) + \right. \\ &\left. + \zeta q_{\mu} q_{\nu} \right] \delta(t - t'). \end{aligned} \quad (28)$$

В отличие от фантомных сеток [20] уравнения Ланжевена (26) в данном случае не удается свести к уравнению на единственную переменную $\rho(x, t)$, и они имеют вид

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} u_{\nu q}(t) \Omega_{\mu\nu}(\mathbf{q}) + \frac{1}{T} \sum_{\nu} \frac{\partial u_{\nu q}(t)}{\partial t} \Gamma_{\mu\nu}(\mathbf{q}) &= \\ &= \rho f_{\mu q} + \frac{1}{T} \xi_{\mu q}(t), \end{aligned} \quad (29)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} \Omega_{\mu\nu}(\mathbf{q}) &= 2\rho A_{\mu}(\mathbf{q}) \delta_{\mu\nu} + 2B_q \rho^2 q_{\mu} q_{\nu} E_{\mu}(\mathbf{q}) E_{\nu}(\mathbf{q}), \\ \Gamma_{\mu\nu}(\mathbf{q}) &= \eta \left(\mathbf{q}^2 \delta_{\mu\nu} + \frac{1}{3} q_{\mu} q_{\nu} \right) + \zeta q_{\mu} q_{\nu}. \end{aligned} \quad (30)$$

Для нахождения начальных условий к уравнениям (29) рассмотрим сетку, набухшую в λ раз относительно условий ее приготовления. В типичных экспериментах по изучению процессов релаксации в момент времени $t = 0$ такая система подвергается мгновенному растяжению в $\alpha_{\mu} =$

$= \lambda_\mu / \lambda$ раз вдоль соответствующих осей $\mu = x, y, z$. Вследствие аффинности этого растяжения и использованного выбора пространственно однородного "недеформированного" состояния (1), имеем

$$u_\mu(x, +0) = \alpha_\mu u_\mu(\alpha^{-1}x, -0) \quad (31)$$

или для фурье-компонент, учитывая условие неизменности объема сетки ($\alpha_x \alpha_y \alpha_z = 1$),

$$u_{\mu q}(+0) = \alpha_\mu u_{\mu q}(-0), \quad (32)$$

где векторы $\alpha^{-1}x$ и αq имеют соответственно компоненты $\alpha_\mu^{-1}x_\mu$ и $\alpha_\mu q_\mu$, $\mu = x, y, z$.

Решения уравнений Ланжевена (29) удобно искать в виде разложения по собственным функциям уравнений на собственные значения ω_v ($v = 1, 2, 3$)

$$\sum_\beta (\Gamma_{\beta\gamma}\omega_v - \Omega_{\beta\gamma}) V_{vq}^\beta = 0, \quad (33)$$

$$\sum_\beta \bar{V}_{vq}^\beta (\Gamma_{\beta\gamma}\omega_v - \Omega_{\beta\gamma}) = 0, \quad \beta, \gamma = x, y, z.$$

Используя начальные условия (32), нетрудно показать, что решения уравнений (29) имеют вид

$$\begin{aligned} u_{\mu q}(t) = & \sum_{\beta, v} \int dt \left[\rho f_{\beta q} + \frac{1}{T} \xi_{\beta q}(\tau) \right] \bar{V}_{vq}^\beta V_{v-q}^\mu \times \\ & \times \exp \{ \omega_v(\tau - t) \} + \alpha_\mu \sum_{\beta, v=0}^0 \int d\tau \times \quad (34) \\ & \times \left[\rho f_{\beta \alpha q}^{(0)} + \frac{1}{T} \xi_{\beta \alpha q}^{(0)}(\tau) \right] \bar{V}_{v \alpha q}^{(0)\beta} V_{v-\alpha q}^{(0)\mu} \exp \{ \omega_v^{(0)} \tau - \omega_v t \}, \end{aligned}$$

где индекс (0) характеризует соответствующие величины, относящиеся к решениям уравнений Ланжевена (29), которые описывают термодинамические флуктуации в сетке, наблюдавшей в λ раз относительно условий ее приготовления.

Выполняя усреднения по случайным гауссовым силам f и ξ с корреляторами (25) и (28), найдем корреляционную функцию флуктуаций плотности звеньев сетки

$$I_q = \overline{\langle \rho_q(t) \rho_{-q}(t) \rangle} = \sum_{\beta, \mu} \rho^2 q_\beta q_\mu E_\beta(q) E_\mu(q) \times \quad (35)$$

$$\times \overline{\langle u_{\beta q}(t) u_{\mu -q}(t) \rangle}$$

в двух предельных случаях: $t \gg \omega_v^{-1}$ ($v = 1, 2, 3$) и $t \ll \omega_v^{-1}$.

Первый из них описывает процесс установления термодинамического равновесия в сетке. Аналогично случаю фантомных сеток [20], коррелятор (35) разбивается на два слагаемых. В первое из них дают вклад только термодинамические (временные) флуктуации плотности, которые приводят к линиям изоинтенсивности типа бабочки с максимумами в направлении, перпен-

дикулярном растяжению материала (normal butterfly pattern). Во второе слагаемое вносят вклад статистические (пространственные) флуктуации плотности. Это слагаемое приводит к линиям изоинтенсивности типа бабочки с максимумом в направлении растяжения сетки (abnormal butterfly pattern). Для параметров системы, соответствующих эксперименту [5], именно это слагаемое вносит основной вклад в корреляционную функцию (35), определяющую интенсивность рассеяния нейтронов на флуктуациях плотности полимерной сетки (рисунок а).

В случае $t \ll \omega_v^{-1}$ сразу после мгновенного растяжения сетки линии изоинтенсивности имеют форму эллипсов (рисунок б), что находится в согласии с классическими представлениями. Однако в дальнейшем они трансформируются в кривые типа abnormal butterfly начиная с малых волновых векторов q , которым соответствуют большие масштабы (рисунок в).

Следует отметить, что при одноосном растяжении рассматриваемых систем в коррелятор (35) входят два времени релаксации (одно из трех собственных значений уравнений (33) дважды вырождено), что согласуется с экспериментом [5]. Эти времена одного порядка с величиной

$$\tau \sim \frac{\frac{4}{3}\eta + \xi}{T\rho} N_e. \quad (36)$$

Одно из них характеризует начало появления "крыльев бабочки", а другое описывает установление равновесного значения коррелятора (35).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе теория упругости, развитая в работе [20] для фантомных сеток, распространена на полимерные системы, в которых существенную роль играют топологические ограничения. Наряду со слабосшитыми полимерными сетками рассмотренная модель описывает также упругие свойства зацепленных друг с другом цепочек полимеров в растворе и расплаве на временах, малых по сравнению с максимальным временем их релаксации.

Было показано, что учет только термодинамических флуктуаций плотности таких веществ недостаточен для теоретического описания экспериментально наблюдаемого эффекта abnormal butterfly. Помимо термодинамических, следует принять во внимание также и статистические флуктуации плотности, которые возникают из-за наличия случайных внутренних напряжений в полимерах. Эти напряжения появляются в результате хаотичности распределения квазисшивок в таких веществах. Именно учет крупномасштабных статистических флуктуаций, которые существуют даже в отсутствие вмороженных в процессе приготовления полимеров неоднородностей, поз-

волил адекватно описать эксперименты по малоугловому нейтронному рассеянию.

Приложение

Коэффициенты разложения свободной энергии репличной системы (21), полученные с точностью до членов четвертого порядка по волновым векторам \mathbf{q} ,

$$A_\mu(\mathbf{q}) = \frac{1}{4N_e} \frac{1}{\lambda_\mu} \sum_{\delta} \lambda_\delta^2 q_\delta^2 - \frac{a^2}{16} \sum_{\delta, \gamma} \lambda_\delta^2 \lambda_\gamma^2 q_\delta^2 q_\gamma^2,$$

$\delta, \gamma = x, y, z,$

$$E_\mu(\mathbf{q}) = 1 + \frac{a^2 N_e}{4} \sum_{\delta} q_\delta^2 \left\{ \frac{3}{4} (\lambda_\delta^3 - \lambda_\delta) - \lambda_\mu q_\delta^2 \frac{\lambda_\delta^4}{\lambda_\mu + \lambda_\delta} \right\},$$

$$f_{\mu\nu}(\mathbf{q}) = f_{\mu\nu}^{(1)}(\mathbf{q}) + f_{\mu\nu}^{(2)}(\mathbf{q}),$$

где

$$f_{\mu\nu}^{(1)}(\mathbf{q}) = \frac{1}{8N_e} \delta_{\mu\nu} \times \\ \times \sum_{\beta} \lambda_\beta^2 q_\beta^2 \left\{ \lambda_\mu + \lambda_\mu^{-1} - \frac{a^2 N_e}{2} \lambda_\mu^2 \sum_{\gamma} \lambda_\gamma^2 q_\gamma^2 \right\},$$

$$f_{\mu\nu}^{(2)}(\mathbf{q}) = \frac{1}{4N_e} \lambda_\mu \lambda_\nu q_\mu q_\nu \left(\sum_{\beta} \lambda_\beta^2 q_\beta^2 \right)^{-1} \times \\ \times \sum_{\gamma} q_\gamma^2 \left\{ \frac{\lambda_\mu \lambda_\nu}{\lambda_\mu + \lambda_\nu} \lambda_\gamma^2 - \lambda_\gamma^3 + \frac{1}{2} \lambda_\gamma + \right. \\ \left. + \frac{a^2 N_e}{4} \lambda_\gamma^2 \sum_{\delta} \lambda_\delta^2 q_\delta^2 \left[\lambda_\mu^2 + \lambda_\nu^2 - \frac{\lambda_\mu^2 \lambda_\nu^2}{(\lambda_\mu + \lambda_\nu)^2} \right] \right\}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, New York: Cornell Univ. Press, 1971.
2. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
3. Bastide J., Herz J., Boué F. // J. de Phys. 1985. V. 46. № 11. P. 1967.
4. Boué F., Bastide J., Buzier M. // Molecular Basis of Polymer Networks, Springer Proc. Phys. Heidelberg: Springer, 1988. V. 42. P. 1.
5. Zielinski F., Buzier M., Lartigue C., Bastide J., Boué F. Preprint. Paris. 1992.
6. Bastide J., Leibler L. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2647.
7. Bastide J., Leibler L., Prost J. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 6. P. 1821.
8. Mendes E.Jr., Linder P., Buzier M., Boué F., Bastide J. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 12. P. 1595.
9. Onuki A. // J. Phys. Soc. Jpn. 1988. V. 57. № 3. P. 699.
10. Onuki A. // Space-Time Organization in Macromolecular Fluids / Ed. by Tanaka F., Ohta T., Doi M. Berlin: Springer-Verlag, 1989. P. 94.
11. Rabin Y., Bruinsma R. // Eur. Lett. 1992. V. 20. № 1. P. 45.
12. Onuki A. // J. de Phys. II. 1992. V. 2. № 1. P. 45.
13. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
14. Ландау Л.Д., Лишинец Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987.
15. Панюков С.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1989. Т. 95. № 8. С. 604.
16. Doi M., Edwards S.F. Theory of Polymer Dynamics. Oxford: Oxford Univ. Press, 1986.
17. Лишинец И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.
18. Edwards S.F. // J. de Phys. 1988. V. 49. № 10. P. 1673.
19. Edwards S.F., Anderson P.W. // J. Phys. 1975. V. F5. № 3. P. 965.
20. Панюков С.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1993. Т. 103. № 5. С. 241.

A Theory of Large-Scale Inhomogeneities in Elastically Deformed Polymers

S. V. Panyukov* and I. I. Potemkin**

*Lebedev Institute of Physics, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 53, Moscow, 117924 Russia

**Moscow State University, Moscow, 119899 Russia

Abstract – Within the framework of the model of a quasinetwork of entanglements, the Landau free energy was calculated for a strongly deformed, lightly cross-linked polymer network, in which topological constraints are in effect and play an important role. In such polymers, random internal stresses were shown to give rise to spatial density inhomogeneities, their scale significantly exceeding the size of the elementary cell of a quasinetwork. The kinetics describing the appearance of these inhomogeneities was theoretically examined. The calculated kinetics was demonstrated to agree with the results of neutron scattering studies.