

УДК 541.64:539.2

РЕЛАКСАЦИОННЫЙ МОДУЛЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК С ДОМЕННОЙ СТРУКТУРОЙ¹

© 2001 г. Ю. Я. Готлиб*, А. А. Гуртовенко*, Н.-Г. Kilian**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Universität Ulm, Albert Einstein Allee 11, D-89081, Ulm, Germany

Поступила в редакцию 11.05.2000 г.

Принята в печать 13.06.2000 г.

Предложена динамическая модель вязкоупругих свойств неоднородных полимерных сеток. Полимерная сетка моделируется как ансамбль невзаимодействующих друг с другом сшитых областей (доменов) различного размера. Сеточные домены представляются как регулярные кубические сетки конечного размера, сшитые из многосегментных гауссовых цепей. Домены отличаются друг от друга по числу ячеек сетки. Для усреднения по всем доменам сетки используется экспоненциальная функция распределения числа полимерных сегментов в доменах, которая была предложена ранее одним из авторов в рамках агрегатной модели. Показано, что временная зависимость релаксационного модуля полимерной сетки с неоднородностью доменного типа определяется дробно-экспоненциальной зависимостью. В отличие от этого для бесконечно протяженных регулярных полимерных сеток теория предсказывает степенную временную зависимость релаксационного модуля. Этот вывод может быть обобщен на другие функции распределения экспоненциального типа по числу сегментов в сеточных доменах, т.е. на достаточно широкий класс гетерогенных сетчатых систем.

ВВЕДЕНИЕ

Сшитые полимерные системы, обладающие каучукоподобной упругостью (эластомеры), в силу своего широкого практического применения являются предметом интенсивных научных исследований в течение многих десятков лет. В то время как статистические свойства сшитых полимеров изучены достаточно хорошо, понимание динамических свойств сшитых полимерных систем остается далеко не полным по сравнению с растворами или расплавами полимеров. Это связано прежде всего со сложной природой физических явлений, протекающих в полимерных сетках, и большим количеством факторов, которые влияют на динамические свойства сшитых поли-

мерных систем. Одним из таких факторов является структурная неоднородность сшитых полимеров (полимерных сеток). Существует большое количество возможных типов гетерогенности полимерных сеток. В качестве примера можно назвать распределение по длине полимерных цепей, соединяющих сшивки сетки, существование областей с различной топологией и плотностью сшивания, присутствие наряду со сшитыми областями несшитых аморфных областей и т.д.

Большинство развитых до сих пор теоретических подходов к описанию динамики (и особенно динамического поведения при достаточно больших временах) полимерных сеток основывается на использовании идеализированных регулярных (однородных) сеточных моделей [1–18]. В этих моделях полимерная сетка представляется как набор длинных упругих цепей, концы которых сходятся в узлах сетки. При этом предполагается, что все цепи сетки имеют одинаковую контурную длину и образуют регулярную пространственную структуру различной топологии. Использование таких регулярных сеточных моделей является про-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33313), Федеральной целевой программы "Интеграция" (код проекта 326.38), фонда Volkswagenstiftung (грант 1/72 638), фонда INTAS (грант 99-1114) и фонда Alexander von Humboldt Foundation (А.А. Гуртовенко – стипендант фонда).

E-mail: yygotlib@imc.macro.ru (Готлиб Юлий Яковлевич).

стейшим подходом к описанию динамики сшитых систем и позволяет на качественном уровне проанализировать влияние сшивания макромолекул в единую структуру на вязкоупругие свойства полимеров. Однако сравнение предсказаний теории с экспериментом в этом случае зачастую затруднено, так как структурная неоднородность, присущая сшитым полимерным системам, может значительно исказить эффекты, связанные с существованием связанности макромолекул в пространственную сеточную структуру. Таким образом, проблема учета гетерогенности полимерных сеток важна при теоретическом описании динамических свойств полимерных сеток. В настоящей работе мы рассмотрим один достаточно общий тип гетерогенности, связанный с существованием в реальном сшитом полимере областей с различными свойствами.

ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Из-за того, что процесс сшивания полимерных цепей носит случайный характер, в реальном сетчатом полимере могут быть как сшитые, так и несшитые области. К примеру, сшитые области разного размера могут быть разделены более "мягкими" областями, состоящими из несшитых макромолекул. Простейший подход к описанию динамики сшитой полимерной системы такого типа заключается в рассмотрении релаксации различных сшитых областей сетки независимо друг от друга. Поэтому предлагается следующая динамическая модель гетерогенной сетки. Полимерная сетка представляется как ансамбль сшитых областей (доменов) различного размера, которые релаксируют независимо друг от друга (рис. 1). Предполагается, что каждый домен есть регулярная кубическая сетка, состоящая из $N \times N \times N$ ячеек. Полимерные цепи, соединяющие соседние узлы сетки, моделируются многосегментными цепями Каргина-Слонимского-Рауза [19, 20], состоящими из n_0 сегментов. Величина n_0 принимается одинаковой для всех сетчатых доменов системы, тем самым домены отличаются друг от друга только количеством кубических ячеек сетки внутри доменов. Такая однородность внутренней сеточной структуры доменов позволяет использовать (после некоторой модификации) результаты, полученные в теориях динамических свойств регулярных полимерных сеток.

Предполагается, что все кубические домены сетки имеют "мягкие" границы (граничные узлы не фиксированы в пространстве) и что домены движутся на фоне "общей" эффективной вязкой среды. Изучается вязкоупругое поведение гетерогенной полимерной сетки под действием внешней возмущающей силы, которая создает продольный

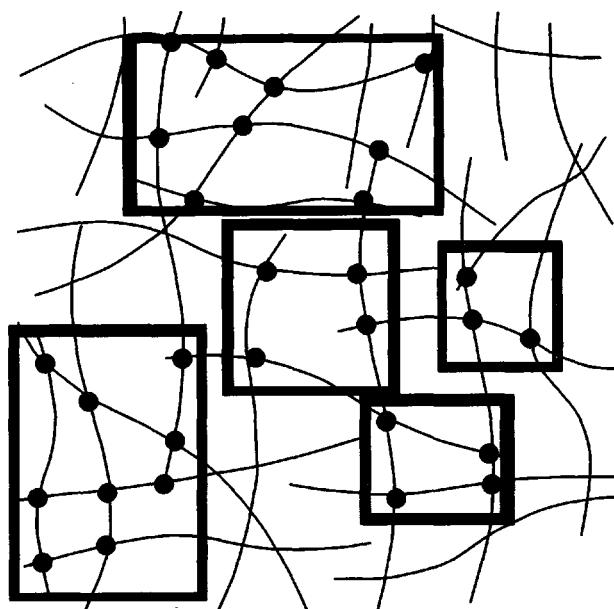


Рис. 1. Динамическая модель неоднородной полимерной сетки, состоящей из сшитых областей (доменов) различного размера.

градиент скорости в эффективной вязкой среде. В определенном смысле рассматриваемая система подобна полимерному раствору, в котором идет процесс сшивания макромолекул в сетку. Если процесс образования сетки еще не завершился, достаточно большие образования, уже обладающие внутренней сеточной структурой, релаксируют на фоне растворителя независимо друг от друга. Градиент скорости эффективной вязкой среды предполагается одинаковым для всех доменов сетки, поэтому вязкоупругое поведение гетерогенной полимерной сетки как целого может быть описано с помощью набора обобщенных вязкоупругих элементов Максвелла [21], соединенных параллельно. Тогда полный динамический модуль рассматриваемой сеточной системы есть сумма модулей доменов сетки. При этом относительный вклад сеточных доменов заданного размера в полный модуль определяется распределением по размерам доменов в системе. Для усреднения по всем доменам гетерогенной сетки используется функция распределения агрегатной модели, которая была предложена ранее одним из авторов для описания релаксации аморфных полимеров [22–24]. Эта функция распределения подчиняется экспоненциальному закону. В конце работы будет рассмотрена более общая форма функции распределения числа сегментов в доменах, поведение которой носит экспоненциальный характер. Если каждый сеточный домен характеризовать количеством содержащихся в нем гаус-

совых сегментов y , то в соответствии с принятой моделью гетерогенной сетки функция распределения числа сегментов в доменах $n(y)$ задается выражением [22–24]

$$n(y) = Cy^2 \exp[-ay], \quad (1)$$

где C – константа нормировки. Параметр a определяет среднее число \bar{y} сегментов цепей в доменах: $a \approx 3/\bar{y}$. Заметим, что в системах с другой природой гетерогенности физический смысл и температурная зависимость параметра a (или \bar{y}) могут быть иными. Так, в агрегатной модели [22–24] параметр a задается как $U_0/k_B T$, где U_0 – энергия наименьшего домена.

Размер наименьшего домена сетки в рассматриваемой системе должен быть порядка размера кубической ячейки сетки. Кроме того, так как рассматривается система, в которой каждый домен обладает внутренней сеточной структурой, домен среднего размера должен содержать количество сегментов, много большее, чем число полимерных сегментов в кубической ячейке сетки. Напомним, что элементарная ячейка кубической сетки включает в себя три многосегментные гауссовые цепи и соответственно содержит $3n_0$ сегментов. Поэтому должно выполняться условие $\bar{y} \gg 3n_0$, которое означает, что параметр распределения $a \approx 3/\bar{y}$ должен быть много меньше единицы для достаточно длинных полимерных цепей: $a \ll 1/n_0$.

ТЕОРИЯ

Прежде всего рассмотрим динамическое вязкоупругое поведение отдельного домена полимерной сетки, который представляет собой регулярную кубическую сетку конечного размера. В работах [18, 25, 26] было показано, что при изучении макроскопических вязкоупругих свойств бесконечно протяженной кубической полимерной сетки мелкомасштабные внутрицепные и коллективные межцепные релаксационные процессы могут рассматриваться отдельно друг от друга. Вклад внутрицепных движений сетки оказывается очень близким к вкладу, который давали бы несшитые полимерные цепи той же, что и в сетке, ММ. Более крупномасштабные межцепные релаксационные процессы, как показано в работах [18, 25, 26], могут быть достаточно хорошо описаны с помощью упрощенной крупнозернистой модели сетки [4, 11, 14–18, 25, 26]. Эта крупнозернистая динамическая модель сетки представляет собой совокупность узлов, которые соединены упругими пружинами в пространственную сеточную структуру.

При этом константа упругости K пружины, соединяющей два соседних узла, соответствует константе упругости многосегментной гауссовой цепи между этими узлами, и коэффициент трения ζ узла отвечает трению о вязкую среду половинок многосегментных цепей, непосредственно прилегающих к данному узлу. Таким образом, чтобы получить динамический модуль полимерной сетки, сшитой из многосегментных гауссовых цепей, достаточно (с удовлетворительной точностью) просуммировать модули крупнозернистой модели полимерной сетки и несшитых полимерных цепей той же ММ, что и в сетке [18, 25, 26].

Для релаксационного модуля $G(t; N)$ кубического сеточного домена, состоящего из N^3 ячеек, имеем

$$G(t; N) = G_e + \frac{1}{V_{dom}} 3k_B T \sum_{\theta} \exp[-t/\tau_n(\theta)] + \frac{1}{V_{dom}} 3N^3 3k_B T \sum_{\psi} \exp[-t/\tau_c(\psi)] \quad (2)$$

Здесь V_{dom} – объем кубического сеточного домена и G_e – равновесный модуль полимерной сетки. Второе слагаемое отражает вклад в релаксационный модуль от крупнозернистой динамической модели сетки (межцепные релаксационные процессы). Последнее слагаемое есть динамический модуль несшитых полимерных цепей той же длины, что и в сетке (внутрицепные релаксационные процессы).

Времена релаксации $\tau_n(\theta)$ крупнозернистой сеточной модели имеют вид [14, 17, 25, 26]

$$\tau_n(\theta) = \frac{6\tau_{min}}{3 - \cos\theta_1 - \cos\theta_2 - \cos\theta_3}, \quad (3)$$

где минимальное время релаксации крупнозернистой модели сетки (при $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \pi$)

$$\tau_{min} = \frac{\zeta}{24K} \quad (4)$$

Времена релаксации $\tau_n(\theta)$ определяются трехкомпонентным межцепным волновым вектором $\theta = (\theta_1, \theta_2, \theta_3)$, который описывает сдвиг фаз между смещениями соседних кубических ячеек сетки

$$\theta_{1;2;3} = \frac{\pi}{N} k_{1;2;3}, \quad k_{1;2;3} = 1, \dots, N-1 \quad (5)$$

(N – число узлов вдоль одного из трех ортогональных направлений в кубической полимерной сетке). Времена релаксации $\tau_c(\psi)$, отвечающие в

выражении (2) вкладу в модуль от внутрицепной релаксации, имеют вид

$$\tau_c(\psi) = \frac{2\tau_0}{(1 - \cos \psi)} \quad (6)$$

Здесь минимальное время релаксации сеточного домена – время релаксации сегмента цепи ($\psi = \pi$)

$$\tau_0 = \frac{\zeta_0}{8K_0}, \quad (7)$$

где K_0 – константа упругости гауссовой субцепи и ζ_0 – коэффициент трения отдельного сегмента. Внутрицепное волновое число ψ соответствует сдвигу фаз между смещениями соседних сегментов в многосегментной гауссовой цепи [19, 20, 27, 28]

$$\psi = \frac{k\pi}{n_0 + 1}, \quad k = 1 \dots n_0 \quad (8)$$

(n_0 – число сегментов в цепи между узлами сетки).

Поскольку домены имеют конечные размеры, каждый сеточный домен характеризуется собственным конечным максимальным временем релаксации

$$\tau_{\max} = \frac{4}{\pi^2} N^2 \tau_{\min}, \quad (9)$$

которое пропорционально квадрату числа узлов N в кубическом домене вдоль одного из направлений декартовой системы координат. Напомним, что времена релаксации бесконечно протяженной регулярной сетки не имеют конечного предела [1, 3, 14–18, 25, 26]. Следует отметить также, что минимальное время релаксации τ_{\min} упрощенной крупнозернистой модели полимерной сетки (4) близко по порядку величины к максимальному времени релаксации цепи между соседними узлами сетки τ_{chain} [18], которое имеет следующий вид (см. выражение (6) при $\psi = \pi/(n_0 + 1)$):

$$\tau_{\text{chain}} = \frac{4}{\pi^2} (n_0 + 1)^2 \tau_0 \quad (10)$$

В дальнейшем будем говорить только об одной из этих двух величин, а именно, о времени релаксации τ_{chain} .

Так как при усреднении релаксационного модуля по всем доменам гетерогенной полимерной сетки будет использовано распределение по числу сегментов y в доменах (1), необходимо представить динамические характеристики отдельного домена в виде функций от величины y . Кубический сеточный домен, включающий в себя y сегментов цепей, состоит из N^3 ячеек сетки, каждая из которых содержит три многосегментные гауссовые цепи (или $3n_0$ гауссовых сегментов). В связи с этим для доменов рассматриваемого типа выполняется простое соотношение

$$y = 3n_0 N^3 \quad (11)$$

С использованием выражения (11) релаксационный модуль отдельного кубического домена гетерогенной полимерной сетки (2) может быть переписан в виде

$$G(t; y) - G_e = \\ = 3v_{\text{chain}} k_B T n_0 \left[\frac{1}{y} \sum_n \exp[-t/\tau_n] + \frac{1}{n_0} \sum_c \exp[-t/\tau_c] \right] \quad (12)$$

Здесь v_{chain} – число цепей сетки в единице объема, времена релаксации τ_n и τ_c задаются выражениями (3) и (6). Времена релаксации, проявляющиеся в механической релаксации отдельного домена конечного размера, лежат в интервале времен от времени релаксации гауссового сегмента τ_0 (выражение (7)) до максимального времени релаксации домена $\tau_{\max}(y)$, которое с помощью соотношения (11) может быть представлено в виде

$$\tau_{\max}(y) = \frac{4}{\pi^2} \left(\frac{1}{3n_0} \right)^{2/3} \tau_{\text{chain}} y^{2/3} \quad (13)$$

Используя выражение (12) для релаксационного модуля $G(t; y)$ отдельного домена, легко получить его асимптотическое временное поведение в различных характерных интервалах времен.

В области малых времен $\tau_0 < t < \tau_{\text{chain}}$ релаксационный модуль $G(t; y)$ домена ведет себя следующим образом:

$$G(t; y) - G_e \approx v k_B T \frac{1}{n_0} \frac{6}{\pi} \sqrt{\frac{\tau_{\text{chain}}}{t}}, \quad (14)$$

где $v = n_0 v_{\text{chain}}$ есть число сегментов в единице объема. Такое “степенное” поведение релаксационного модуля характерно для отдельных несшитых гауссовых цепей [20, 21, 28]. Эта область асимптотического поведения релаксационного модуля (14) простирается вплоть до времен порядка времени релаксации цепи между соседними узлами τ_{chain} (10). При этом спад релаксационного модуля при временах $t \geq \tau_{\text{chain}}$ относительно значения модуля в начальный момент времени обратно пропорционален числу сегментов в цепи между узлами n_0 : $(G(\tau_{\text{chain}}) - G_e)/(G(0) - G_e) \sim 1/n_0$.

При временах, больших времени релаксации цепи между узлами τ_{chain} , но меньших максимального времени релаксации домена $\tau_{\max}(y)$, временная зависимость релаксационного модуля кубического

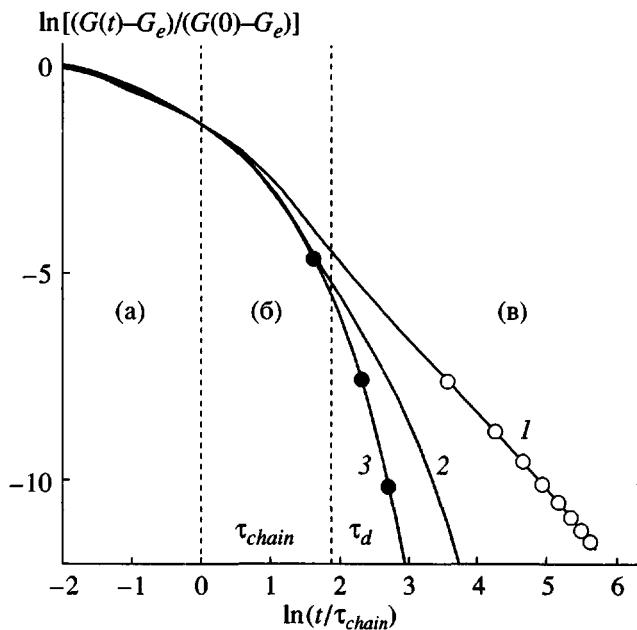


Рис. 2. Временная зависимость релаксационного модуля $G(t)$ трех сеточных систем: 1 – бесконечно протяженная регулярная кубическая сетка: $G(t) \sim t^{-1/2}$ при $t < \tau_{chain}$ (область а) и $G(t) \sim t^{-3/2}$ при $t > \tau_{chain}$ (области б и в); 2 – кубический сеточный домен, содержащий среднее число полимерных сегментов: $G(t) \sim t^{-1/2}$ при $t < \tau_{chain}$ (область а), $G(t) \sim t^{-3/2}$ при $\tau_{chain} < t < \tau_d$ (область б) и $G(t) \sim \exp[-t/\tau_d]$ при $t > \tau_d$ (область в); 3 – гетерогенная полимерная сетка с доменной структурой: $G(t) \sim t^{-1/2}$ при $t < \tau_{chain}$ (область а) и $G(t) \sim \exp[-t/\tau^*]^{3/5}$ при $t \gg \tau_{chain}$ (области б и в). Кривые построены для значений параметров $n_0 = 20$ и $a = 0.001$.

сеточного домена такая же, как и модуля бесконечно протяженной регулярной кубической сетки в области преимущественно межцепной крупномасштабной релаксации [1, 3, 14–18]

$$G(t; y) - G_e \approx v k_B T \frac{1}{n_0} \frac{4\sqrt{3}}{\pi^2} \left(\frac{\tau_{chain}}{t} \right)^{3/2} \quad (15)$$

В этой области также имеет место спад релаксационного модуля по степенному закону, причем более быстрый, чем в области преимущественно внутрицепной релаксации (14). При больших временах ($t > \tau_{max}(y)$) начинает сказываться конечный размер домена, и мы получаем такое асимптотическое поведение релаксационного модуля:

$$\begin{aligned} G(t; y) - G_e &\equiv \\ &\equiv v k_B T \frac{9\pi\sqrt{3}}{4} \frac{1}{y} \left(\frac{\tau_{max}(y)}{t} \right) \exp \left[-\frac{t}{\tau_{max}(y)} \right] \quad (16) \end{aligned}$$

Релаксационный модуль кубического сеточного домена конечного размера начинает быстро спадать по экспоненциальному закону, так как набор времен релаксации отдельного домена ограничен конечным максимальным временем релаксации $\tau_{max}(y)$ домена как целого. В этом состоит главное отличие вязкоупругих свойств бесконечно протяженных и конечных регулярных полимерных сеток (рис. 2). При временах, когда начинает проявляться экспоненциальный спад релаксационного модуля сеточного домена конечного размера ($t \geq \tau_{max}(y)$), для относительного уменьшения релаксационного модуля может быть получена следующая оценка: $(G(\tau_{max}) - G_e)/(G(0) - G_e) \sim (1/n_0)(1/N^3)$, где N^3 – общее число кубических ячеек сетки в домене.

Теперь перейдем к рассмотрению вязкоупругих динамических свойств гетерогенной полимерной сетки как целого. Как отмечалось выше, для получения релаксационного модуля сетки необходимо усреднить модуль отдельного домена по всем доменам системы с соответствующей функцией распределения (1). Так как рассматриваемый в работе тип неоднородности сетки начинает проявляться на масштабах, больших размера ячейки сетки, релаксационный модуль $G(t)$ полимерной сетки как целого при временах, меньших времени релаксации цепи между узлами τ_{chain} , будет вести себя так же, как модуль отдельного домена (выражение (14)). При больших временах ($t \gg \tau_{chain}$) главный вклад в релаксационный модуль $G(t)$ гетерогенной полимерной сетки дают области времен, соответствующие экспоненциальному спаду модулей отдельных доменов (выражение (16)). Чтобы получить асимптотическое временное поведение релаксационного модуля сетки при больших временах, необходимо использовать метод Лапласа [29] оценки асимптотического поведения интеграла с большим безразмерным параметром $(t/\tau_{chain}) \gg 1$. Окончательно в области достаточно больших времен ($t \gg \tau_{chain}$) для релаксационного модуля $G(t)$ гетерогенной полимерной сетки с доменной структурой имеем

$$\begin{aligned} (G(t) - G_e) &\equiv \\ &\equiv \bar{v}_{dom} k_B T C_1 (an_0)^{1/5} \left(\frac{t}{\tau_{chain}} \right)^{3/10} \exp \left[-\left(\frac{t}{\tau^*} \right)^{3/5} \right] \quad (17) \end{aligned}$$

Здесь $C_1 = 2^{-9/5} \times 5^{-1/2} \times 3^{29/10} \times \pi^{21/10}$, $\bar{v}_{dom} = v/\bar{y}$ есть число доменов среднего размера в единице объема (напомним, что v – число сегментов в единице объема). Характерное время релаксации τ^* по порядку величины близко к максимальному време-

мени релаксации τ_d сеточного домена, содержащего среднее число сегментов \bar{y}

$$\tau^* = C_2 \tau_d, \quad (18)$$

где $C_2 = 5^{-5/3} 2^{2/3} 3^{1/3} \approx 0.15$, и величина τ_d дается следующим выражением (см. выражение (13) при $y = \bar{y} \equiv 3/a$):

$$\tau_d = \frac{4}{\pi^2} \left(\frac{1}{an_0} \right)^{2/3} \tau_{chain} \quad (19)$$

Следует отметить, что для рассматриваемой гетерогенной сетчатой системы не проявляется область, в которой релаксационный модуль спадал бы как $t^{-3/2}$, что соответствует области чисто межцепной релаксации отдельного сеточного домена (15). Это связано с тем, что усреднение по всем доменам проводится начиная с домена минимального размера, который фактически не имеет внутренней сеточной структуры, так как его размер равен размеру элементарной кубической ячейки сетки.

Из выражения (17) видно, что поведение релаксационного модуля гетерогенной полимерной сетки при достаточно больших временах носит дробно-экспоненциальный характер: $\exp[-(t/\tau^*)^{3/5}]$. Появление дробно-экспоненциального типа временного поведения релаксационного модуля сетки вызвано экспоненциальной формой функции распределения $n(y)$ по числу сегментов в доменах (1), которая была использована для усреднения модуля по всем доменам системы. Степенной множитель $(t/\tau_{chain})^{3/10}$ в выражении (17) очень слабо влияет на вид функции $G(t)$ по сравнению с дробно-экспоненциальным множителем и появляется из-за существования степенного фактора y^2 в использованном распределении (1). При временах, отвечающих началу области дробно-экспоненциального поведения ($t \equiv \tau_d$), спад релаксационного модуля относительно его значения в начальный момент времени имеет вид $(G(\tau_d) - G_e)/(G(0) - G_e) \approx \approx 0.14 a$. Видно, что при таких временах релаксационный модуль гетерогенной полимерной сетки из достаточно длинных цепей ($n_0 \gg 1$) уже достаточно сильно уменьшается (напомним, что в рассматриваемой системе должно выполняться условие $a \ll 1/n_0$).

Таким образом, если гетерогенная полимерная сетка состоит из доменов, имеющих внутреннюю однородную сеточную структуру, и при этом в системе существует распределение по размерам доменов, спад релаксационного модуля при больших временах, отвечающих межцепной релаксации, происходит намного быстрее, чем в однородных по-

лимерных сетках (т.е. когда размер доменов стремится к бесконечности). Степенная зависимость релаксационного модуля $G(t) \sim t^{-3/2}$ регулярной трехмерной полимерной сетки в области межцепной релаксации заменяется на дробно-экспоненциальный тип временной зависимости модуля (17) в случае гетерогенной полимерной сетки с доменной структурой (рис. 2). Если бы в системе не было распределения по размерам доменов (все домены имели бы одинаковый конечный размер), спад релаксационного модуля был бы экспоненциальным, т.е. еще более быстрым, чем в рассматриваемой гетерогенной сеточной системе.

Необходимо особо отметить, что сложные полимерные системы часто обнаруживают дробно-экспоненциальный характер релаксации. В качестве примеров можно назвать локальные сегментальные движения в некристаллических полимерах, движения макромолекул в сильно перепутанных полимерных расплавах, а также релаксационные явления в других сильно коррелированных системах [30]. В таких системах сильные корреляции между релаксирующими единицами приводят к замедлению релаксации по сравнению с обычным экспоненциальным спадом для систем с одним временем релаксации и появлению дробно-экспоненциального типа временного поведения. Другим примером может служить диэлектрическая релаксация в стеклообразных полимерах, которая может быть описана в рамках модели диффузии дефектов [31, 32]. Наконец, дробно-экспоненциальный характер релаксации наблюдается также в неупорядоченных ориентационных стеклах [33]. При этом он вызван главным образом неоднородностью системы, т.е. той же причиной, что и для рассмотренной в настоящей работе гетерогенной полимерной сетки с доменной структурой. Существенно, что во всех приведенных примерах речь идет о локальных релаксационных процессах с достаточно малыми характерными временами. Напротив, рассмотренная в настоящей работе динамическая модель гетерогенной полимерной сетки описывает крупномасштабную собственно сеточную межцепную релаксацию с характерными временами, большими максимального времени релаксации полимерной цепи между сшивками сетки.

Сильное различие поведения релаксационного модуля в области больших времен для неоднородных и однородных полимерных сеток находит свое отражение и в релаксационном спектре. Напомним, что релаксационный спектр $H(\tau)$ (или функция распределения времен релаксации) свя-

зан с релаксационным модулем $G(t)$ следующим образом [21]:

$$G(t) = G_e + \int H(\tau) \exp[-t/\tau] d\ln \tau, \quad (20)$$

где G_e – равновесный модуль полимерной сетки. Релаксационный спектр $H(\tau)$ является очень важной характеристикой, так как он однозначно определяет все вязкоупругие характеристики системы [21]. Так как гетерогенность рассматриваемого типа начинает проявляться на масштабах, больших размера ячейки сетки, релаксационный спектр $H(\tau)$ сетки при малых временах $\tau < \tau_{chain}$ ничем не отличается от спектра отдельной многосегментной гауссовой цепи

$$H(\tau) \cong v K_B T \frac{1}{n_0} \frac{3}{\pi} \sqrt{\frac{\tau_{chain}}{\tau}} \quad (21)$$

В области больших времен ($\tau \gg \tau_{chain}$ и $\tau \gg \tau_d$) происходит очень сильный спад релаксационного спектра

$$H(\tau) \cong \bar{v}_{dom} K_B T (an_0) \tilde{C} \left(\frac{\tau}{\tau_{chain}} \right)^{3/2} \exp[-3(\tau/\tau_d)^{3/2}], \quad (22)$$

где $\tilde{C} = 2^{-6/5} \pi^{4/3} 3^{9/2}$, \bar{v}_{dom} – число доменов среднего размера в единице объема, и τ_d – максимальное время релаксации сеточного домена среднего размера (19). Таким образом, спектр времен релаксации $H(\tau)$ гетерогенной полимерной сетки в области крупномасштабной межцепной (“междоменной”) релаксации оказывается чрезвычайно узким. Тем самым он очень сильно отличается от релаксационного спектра регулярной трехмерной сетки, для которого в области межцепной релаксации характерно степенное поведение $\tau^{-3/2}$ [1, 3, 14, 17, 18].

Еще раз особо подчеркнем, что основная причина возникновения дробно-экспоненциального типа временной зависимости релаксационного модуля неоднородной полимерной сетки заключается в экспоненциальном виде распределения $n(y)$ по числу сегментов в доменах сетки (1). Помимо использованной в настоящей работе функции распределения агрегатной модели [22–24] имеется много других примеров экспоненциальных распределений. Например, дробно-экспоненциальное временное поведение релаксационного модуля может появиться вследствие существования широкого распределения ММ цепей сетки, которое также подчиняется экспоненциальному закону $\exp[-n/\bar{n}]$, где \bar{n} – среднее число сегментов в цепях между сшивками сетки [34]. Другим при-

мером может служить сеточная система с микродоменной структурой, в которой вследствие случайности сшивания цепей число сшивок внутри доменов флюкутирует от домена к домену относительно среднего значения и, следовательно, подчиняется гауссовой функции распределения $\exp[-(y - \langle y \rangle)^2/2\langle y^2 \rangle]$. Эта функция распределения при больших значениях числа сегментов в доменах ($y > \langle y \rangle$) имеет вид $\exp[-ay^2]$. Физическая природа таких структурно неоднородных систем отличается от агрегатной структуры, предложенной в работах [22–24].

Таким образом, представляет значительный интерес обобщение результатов данной работы, полученных при использовании функции распределения агрегатной модели (1), на случай экспоненциального распределения общего вида. Пусть распределение $\tilde{n}(y)$ по числу полимерных сегментов в доменах имеет вид

$$\tilde{n}(y) \sim y^\sigma \exp[-ay^\delta] \quad (23)$$

Здесь a – параметр распределения, σ и $\delta > 0$ – показатели степени, которые могут принимать произвольные значения. Параметр a определяет среднее число полимерных сегментов \bar{y} в доменах $a \cong 1/\bar{y}^\delta$. После усреднения с функцией распределения (23) по всем доменам, которые, как и прежде, представляются в виде регулярных кубических сеток конечного размера, для релаксационного модуля гетерогенной полимерной сетки при достаточно больших временах ($t \gg \tau_{chain}$) имеем

$$G(t) - G_e \sim v k_B T \left(\frac{t}{\tau_{chain}} \right)^{\frac{\sigma - (3/2)\delta}{\delta + (2/3)}} \exp \left[- \left(\frac{t}{\tilde{\tau}^*} \right)^{\frac{\delta}{\delta + (2/3)}} \right] \quad (24)$$

Здесь $\tilde{\tau}^*$ – некоторое характерное время полимерной сетки с неоднородностью доменного типа. Таким образом, даже достаточно слабая экспоненциальная зависимость функции распределения $\tilde{n}(y)$ (при $\delta > 0$ в выражении (23)) приводит к дробно-экспоненциальному типу временной зависимости релаксационного модуля $G(t)$ (показатель степени $\delta/(\delta + 2/3)$) в экспоненте в выражении (24) всегда меньше единицы при $\delta > 0$). Для распределения, которое дает агрегатная модель ($\sigma = 2$ и $\delta = 1$ – см. выражение (1)), выражение общего типа (24) переходит в формулу (17). К примеру, для гауссовой функции распределения ($\delta = 2$) получается другое дробно-экспоненциальное поведение релаксационного модуля сетки: $\exp[-(t/\tilde{\tau}^*)^{6/8}]$

(ср. с формулой (17)). Кроме того, проводя аналогичное усреднение с функцией распределения $\tilde{n}(y)$, можно показать, что релаксационный спектр $H(\tau)$ гетерогенной полимерной сетки в области крупномасштабной межцепной релаксации имеет следующее поведение:

$$H(\tau) \sim v k_B T \left(\frac{\tau}{\tau_{chain}} \right)^{3/2(\sigma-\delta)} \exp \left[- \left(\frac{\tau}{\tau^*} \right)^{3/2\delta} \right] \quad (25)$$

Видно, что релаксационный спектр полимерной сетки с доменной неоднородностью при достаточно больших временах оказывается очень узким и при произвольном экспоненциальном распределении числа полимерных сегментов в доменах $\tilde{n}(y)$. Таким образом, основные результаты работы удается обобщить на случай функции распределения достаточно общего вида (23).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ham J.S. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 625.
2. Takemura T. // J. Polym. Sci. 1958. V. 28. P. 185.
3. Готлиб Ю.Я., Салихов К.М. // Акуст. журн. 1963. Т. 9. С. 301.
4. Ronca G., Allegra G. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 4104.
5. Chomppff A.J., Duiser J.A. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 1505.
6. Chomppff A.J., Prins W.J. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 235.
7. Chomppff A.J. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1566.
8. Chomppff A.J. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1577.
9. Ronca G. // Polymer. 1979. V. 20. P. 1321.
10. Ronca G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 1. P. 48.
11. Graessley W.W. // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 372.
12. Kloczkowski A., Mark J.E., Frisch H.L. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 3481.
13. Gotlib Yu.Ya. // Pure. Appl. Chem. 1981. V. 53. P. 1531.
14. Gotlib Yu., Golovachev G. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 172. P. 850.
15. Готлиб Ю.Я., Гуртовенко А.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 615.
16. Gotlib Yu.Ya., Gurtovenko A.A. // Macromol. Theory Simul. 1996. V. 5. P. 969.
17. Gotlib Yu.Ya., Gurtovenko A.A. // Macromol. Theory Simul. 1997. V. 6. P. 523.
18. Gurtovenko A.A., Gotlib Yu.Ya. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 5756.
19. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // Докл. АН ССР. 1948. Т. 62. № 1. С. 239.
20. Rouse P.E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1272.
21. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
22. Kilian H.G., Zink B., Metzler R. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 8697.
23. Kilian H.G., Oppermann W., Zink B., Marti O. // Comput. and Theoret. Polym. Sci. 1998. V. 8. P. 99.
24. Köpf M., Kilian H.G. // Acta Polymerica. 1999. V. 50. P. 109.
25. Gurtovenko A.A., Gotlib Yu.Ya. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 6578.
26. Гуртовенко А.А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб.: ИВС РАН, 1999.
27. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
28. Doi M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamics. Oxford: Clarendon Press, 1986.
29. Консон Э.Т. Асимптотические разложения. М.: Мир, 1966.
30. Ngai K.L. // Disorder Effects on Relaxation Processes / Ed. by Richert R., Blumen A. Berlin: Springer-Verlag, 1994. P. 89.
31. Montroll E.W., Bendler J.T. // J. Stat. Phys. 1984. V. 34. P. 129.
32. Bendler J.T., Shlesinger M.F. // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 591.
33. Hutton S.L., Fehst I., Bohmer R., Braune M., Mertz B., Lunkenhimer P., Loidl A. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 1990.
34. Glattig G., Winkler R.G., Reineker P. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 5906.

Relaxation Modulus of Heterogeneous Polymer Networks with the Domain Structure

Yu. Ya. Gotlib*, A. A. Gurtovenko*, and H.-G. Kilian**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Universität Ulm, Albert Einstein Allee 11, D-89081, Ulm, Germany

Abstract—A dynamic model for the viscoelastic properties of inhomogeneous polymer networks is proposed. A polymer network is modeled as an assembly of noninteracting cross-linked regions (domains) of various sizes. Network domains are represented as regular cubic networks of finite dimensions made of cross-linked multisegmental Gaussian chains. The domains differ from one another in the number of network cells. For averaging over all network domains, an exponential distribution function of the number of polymer segments in domains is used, which was earlier proposed by one of the authors within the framework of the aggregate model. The time dependence of the relaxation modulus of the polymer network with the domain-type heterogeneity was shown to follow a stretched exponential law. In contrast, the theory predicts a power-law dependence of the relaxation modulus for infinite regular polymer networks. This conclusion can be extended to other exponential functions for the distribution of segments in network domains; i.e., to a rather wide range of heterogeneous network systems.