УДК 535.55 : 541.6

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В НЕОДНОРОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ

В. Э. Згаевский и *С. А. Патлажан*

Вычислено двойное лучепреломление в несжимаемых полимерных сетках с учетом малых пространственных флуктуаций модуля сдвига. Показано, что для рассматриваемых сред выполняется закон Брюстера.

Известно, что при конечном растяжении сшитых прозрачных полимеров наблюдается двойное лучепреломление. Оно обусловлено возникновением преимущественной ориентации сегментов цепей макромолекул, что объясняет появление анизотропии показателя преломления. Теория двулучепреломления в настоящее время разработана применительно к однородным полимерным сеткам [1, 2]. Следует, однако, отметить, что реальные сетки могут быть неоднородными из-за неравномерного распределения узлов, различных топологических особенностей [3, 4]. Эти факторы, в свою очередь могут влиять на локальные упругие характеристики.

В настоящей работе рассматриваются несжимаемые полимерные сетки с пространственно флуктуирующим модулем сдвига. Последнее приводит к случайным отклонениям локальных упругих полей от значений, соответствующих однородному образцу. Но в силу того, что в полимерных сетках диэлектрическая проницаемость ε зависит от степени удлинения, отмеченные флуктуации приводят к флуктуациям показателя преломления n. Таким боразом, для вычисления результирующего (эффективного) двулучепреломления необходимо учитывать статистическую зависимость локальных модулей сдвига. Общее решение данной задачи предполагает вычисление моментных функций произвольного порядка. Это, однако, не представляется возможным не только в случае интересующих нас конечных деформаций, но и в линейной теории [5]. В предлагаемой работе эффективное двойное лучепреломление вычисляется в приближении малых флуктуаций модуля сдвига сетки, что допускает применение корреляционного приближения теории случайных функций.

Локальная диэлектрическая проницаемость

Выделим в рассматриваемом материале области, в которых полимерную сетку можно считать однородной. Тогда тензоры локальных диэлектрических проницаемостей этих областей в системе координат, связанной с образцом, в общем случае недиагональны. Это обусловлено локальными поворотами элементов объема при растяжении тела с неоднородным модулем упругости. В силу этого локальные характеристики и упругие поля будем представлять в тензорном виде.

Для определения связи тензора локальной диэлектрической проницаемости со средними параметрами цепей (отрезков макромолекул между узлами) сетки воспользуемся приближением Лоренц—Лорентца

$$\varepsilon_{ik} = \delta_{ik} + 4\pi N \mathbf{U}_{im} \alpha_{mk}, \quad (\mathbf{U}^{-1})_{ik} = \delta_{ik} - \frac{4\pi}{3} N \alpha_{ik}, \tag{1}$$

где δ_{ik} — символ Кронекера; N — число цепей в единице объема, $\mathbf{U}^{-1}$ — тензор, обратный тензору $\mathbf{U}$; α_{ik}— тензор поляризуемости цепи, усредненный по всевозможным ориентациям вектора, соединяющего ее концы (узлы).

Последний на основании [2] может быть представлен в виде

$$\alpha_{ik} = z\bar{\alpha}\delta_{ik} + \frac{1}{5}\varphi\Delta\alpha\left(\lambda_{ip}\lambda_{kp} - \frac{1}{3}\lambda_{pq}\lambda_{pq}\delta_{ik}\right). \tag{2}$$

Здесь $\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(2\alpha_\perp + \alpha_\parallel)$; $\Delta\alpha = \alpha_\parallel - \alpha_\perp$; $\alpha_\parallel$ и $\alpha_\perp$ — продольная и поперечная поляризуемости одного звена цепи; $\varphi = \langle r^2\rangle/\langle r^2\rangle_0$ — фронт-фактор, характеризующий отношение среднеквадратичного расстояния между узлами в сетке $\langle r^2\rangle$ к среднеквадратичному расстоянию цепей в свободном (изолированном) состоянии $\langle r^2\rangle_0$; $\lambda_{ik} = \partial x_i/\partial x_k^0$, $\mathbf{x}$ и $\mathbf{x}^0$ — радиус-векторы точки среды до и после растяжения; z — число сегментов в цепи.

Модуль сдвига полимерной сетки, согласно [1, 2], дается выражением

$$G = NkT\varphi, \tag{3}$$

поэтому формулу (2) можно переписать в виде

$$\alpha_{ik} = z\bar{\alpha}\delta_{ik} + \frac{1}{5}\frac{\Delta\alpha}{NkT}G\left(\lambda_{ip}\lambda_{kp} - \frac{1}{3}\lambda_{pq}\lambda_{pq}\delta_{ik}\right). \tag{4}$$

Тензор поляризуемости цепи можно связать также с тензором напряжений [6]

$$\sigma_{ik} = G\lambda_{ip}\lambda_{kp} - p\delta_{ik}, \tag{5}$$

где p — параметр с размерностью давления. Тогда из (4) и (5) следует, что

$$\alpha_{ik} = z\bar{\alpha}\delta_{ik} + \frac{1}{5}\frac{\Delta\alpha}{NkT}\left(\sigma_{ik} - \frac{1}{3}\sigma_{pp}\delta_{ik}\right). \tag{6}$$

Подставляя соотношения (4) (или (6)) в (1), найдем связь между локальными диэлектрическими проницаемостями и деформациями (напряжениями). Для упрощения вычислений заметим, что анизотропная часть тензора $N\alpha_{ik}$ (второе слагаемое в (4)) содержит параметр

$$\xi = \frac{\Delta\alpha}{kT}G, \tag{7}$$

который мал в большинстве случаев ($\xi \sim 10^{-3} \div 10^{-5}$). С точностью до членов первого порядка по ξ находим

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{ik} &= \varepsilon_0\delta_{ik} + \eta_{ik}, \quad \varepsilon_0 = \left(1 + \frac{8}{3}\pi N z\bar{\alpha}\right)\left(1 - \frac{4}{3}\pi N z\bar{\alpha}\right)^{-1}, \\ \eta_{ik} &= \frac{4\pi}{45}(\varepsilon_0 + 2)^2\xi\left(\lambda_{ip}\lambda_{kp} - \frac{1}{3}\lambda_{pq}\lambda_{pq}\delta_{ik}\right). \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Из выражения (8) нетрудно получить известную формулу [1, 2] для двойного лучепреломления однородных сшитых полимеров при одноосном растяжении вдоль оси x_3^0

$$\Delta n = n_{33} - n_{11} = \frac{2\pi}{45}(\varepsilon_0 + 2)^2 \varepsilon_0^{-1/2}\xi\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right), \tag{9}$$

где $\lambda \equiv \lambda_{33}$.

Отметим, что Δn пропорциональна первой степени ξ.

Эффективная диэлектрическая проницаемость неоднородных сеток

Ниже предполагается, что число звеньев N_z в единице объема постоянно. Это оправдано при низкой плотности узлов (высокоэластичные сетки) и в отсутствие пустот и включений. Поэтому, согласно (8), диэлектрическая проницаемость недеформированной сетки $\varepsilon_0 = \text{const}$. В то же время флуктуации плотности сшивок приводят к случайным изменениям N и фронт-фактора φ, что в конечном счете обусловливает пространственные флуктуации модуля сдвига G, а вместе с ним и анизотропной составляющей тензора ε_{ik} [см. формулы (1)—(3), (7), (8)]. Тогда отклонения диэлектрической проницаемости от его среднего значения равны

$$\varepsilon' = \eta' = \eta - \langle \eta \rangle, \tag{10}$$

где угловые скобки обозначают операцию усреднения.

Эффективная диэлектрическая проницаемость неоднородных сред с большой степенью точности определяется следующей формулой [7]:

$$\varepsilon^* = \langle \varepsilon (\mathbf{I} - \mathbf{g}\eta')^{-1} \rangle \langle (\mathbf{I} - \mathbf{g}\eta')^{-1} \rangle^{-1}. \tag{11}$$

Здесь $\mathbf{I}$ — единичный тензор второго ранга, а компоненты тензора $\mathbf{g}$ определяются соотношением $g_{ik} = \oint \Gamma_{,i} dS_k$. Индексы, стоящие после запятой, обозначают дифференцирование по соответствующим лагранжевым координатам; Γ — функция Грина уравнения

$$\langle \varepsilon_{ik} \rangle \Gamma_{,ik} = -\delta(\mathbf{x}^0); \tag{12}$$

dS_k — проекция элемента сферической поверхности, охватывающей особую точку функции Грина.

Формулу (11) можно разложить по малому параметру ξ, в результате с точностью до членов первого порядка по ξ имеем $(\mathbf{I} - \mathbf{g}\eta')^{-1} = \mathbf{I} + \mathbf{g}\eta'$, откуда находим

$$\varepsilon^* = \langle \varepsilon (\mathbf{I} + \mathbf{g}\eta') \rangle = \langle \varepsilon \rangle + \langle \eta' \mathbf{g} \eta' \rangle. \tag{13}$$

Последнее слагаемое в (13) — малая второго порядка и им, следовательно, можно пренебречь. Тогда из формул (5), (8) и (13) получим общий вид тензора эффективной диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon^*_{ik} = \varepsilon_0 \delta_{ik} + \frac{4\pi}{45} (\varepsilon_0 + 2)^2 \frac{\Delta\alpha}{kT} \left(\langle \sigma_{ik} \rangle - \frac{1}{3} \langle \sigma_{pp} \rangle \delta_{ik} \right), \tag{14}$$

который зависит от средних напряжений.

Расчет компонентов тензора средних напряжений

Для вычисления $\langle \sigma_{ik} \rangle$ разложим случайные величины λ, G и p в формуле (5) на средние и флуктуационные составляющие

$$\lambda_{ik} = \langle \lambda_{ik} \rangle + \lambda'_{ik}, \quad G = \langle G \rangle + G', \quad p = \langle p \rangle + p'.$$

Тогда компоненты тензора средних напряжений даются выражением

$$\langle \sigma_{ik} \rangle = \langle G \rangle \langle \lambda_{ip} \rangle \langle \lambda_{kp} \rangle + \langle \lambda_{ip} \rangle \langle \lambda'_{kp} G' \rangle + \langle \lambda_{kp} \rangle \langle \lambda'_{ip} G' \rangle + \langle G \rangle \langle \lambda'_{ip} \lambda'_{kp} \rangle + \langle G' \lambda'_{ip} \lambda'_{kp} \rangle - \langle p \rangle \delta_{ik}. \tag{15}$$

Если изменения модуля сдвига малы по сравнению со средним значением ($G' \ll \langle G \rangle$), то моментами третьего порядка можно пренебречь. В этом случае при одноосном растяжении вдоль оси x^0_3, когда $\langle \lambda_{ik} \rangle = \lambda^{-1/2} (\delta_{i1}\delta_{k1} + \delta_{i2}\delta_{k2}) + \lambda \delta_{i3}\delta_{k3}$, формула (15) принимает вид

$$\langle \sigma_{ik} \rangle = \langle G \rangle \lambda_{(i)} \lambda_{(k)} \delta_{ik} + \lambda_{(i)} \langle \lambda'_{ki} G' \rangle + \lambda_{(k)} \langle \lambda'_{ik} G' \rangle + \langle G \rangle \langle \lambda'_{ip} \lambda'_{kp} \rangle - \langle p \rangle \delta_{ik}, \tag{16}$$

где круглые скобки обозначают отсутствие суммирования по повторяющимся индексам.

В Приложении выводятся соотношения моментов, входящих в (16), с бинарной корреляционной функцией $\langle G'G' \rangle$, которая является мерой неоднородности рассматриваемых полимерных сеток. Подставляя формулы (33) в (16), находим

$$\langle \sigma_{ik} \rangle = \lambda_{(i)} \lambda_{(k)} \langle G \rangle [(1 - K_0) \delta_{ik} + F_{ik} K] - \langle p \rangle \delta_{ik}, \tag{17}$$

$$F_{ik} = \{ Q_{ip} (\delta + \lambda_{(i)} \Phi_{mm}) + \delta \delta_{ip} \} \{ Q_{kp} (\delta + \lambda_{(k)} \Phi_{nn}) + \delta \delta_{kp} \}. \tag{18}$$

Здесь $K = \langle G'G' \rangle / \langle G^2 \rangle$; δ, Q_{ik} и Φ_{mm} — интегральные операторы, ядрами которых являются соответственно дельта-функция Дирака и вторые производные функций Грина $Q_{,ik}$ и $\Phi_{,mm}$, удовлетворяющие уравнениям

$$Q_{,kk} = -\delta(\mathbf{x}^0), \quad \sum_{k=1}^{3} \lambda_k^{-2} \Phi_{,kk} = -\delta(\mathbf{x}^0). \tag{19}$$

Исключая при помощи граничных условий $\langle\sigma_{11}\rangle = \langle\sigma_{22}\rangle = 0$ величину $\langle p\rangle$, получаем выражение

$$\langle\sigma_{33}\rangle = \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right)\langle G\rangle (1 - K_0) + \langle G\rangle (\lambda^2 F_{33} - \lambda^{-1} F_{11}) K, \tag{20}$$

которое при помощи обратного преобразования Фурье приводится к виду

$$\langle\sigma_{33}\rangle = \langle G\rangle \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right)\left(1 - \frac{1}{3} K_0\right) + \frac{1}{4\pi}\langle G\rangle K_0 (\lambda^{-2} J_{33} - \lambda J_{11}), \tag{21}$$

где $J_{ik} = \int \frac{n_i n_k d\Omega}{\left[\sum\limits_{p=1}^{3} n_p^2/\lambda_p^2\right]^2}$, n_i — проекция единичного вектора, $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, K_0 — значение приведенной корреляционной функции K в начале координат. Интегрируя второе слагаемое в (21), находим

$$\langle\sigma_{33}\rangle = \langle G\rangle \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right)[1 + B(\lambda) K_0], \tag{22}$$

$$B(\lambda) = -\frac{1}{3} + \frac{1}{4} a^2 (a^2 - 1)\left[3 - \frac{1}{2a}(3a^2 - 1)\ln\left|\frac{a+1}{a-1}\right|\right],$$

где $a^2 = \lambda^3 (\lambda^3 - 1)^{-1}$.

При малых удлинениях ($\lambda \to 1$) функция $B(\lambda) = -2/5$, что совпадает с результатом корреляционной теории для несжимаемых микронеоднородных сред, описываемых законом Гука [5]. При увеличении растяжения $B(\lambda)$ монотонно растет, асимптотически приближаясь к 1/3. Это значение практически достигается при $\lambda = 3$, выше которого $B(\lambda)$ можно считать постоянной.

Двойное лучепреломление неоднородных сеток

Подставляя формулу (22) в (14), находим значения ненулевых компонентов тензора эффективной диэлектрической проницаемости рассматриваемых структур

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{11}^* = \varepsilon_{22}^* &= \varepsilon_0 - \frac{4\pi}{45}(\varepsilon_0 + 2)^2 \xi \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right)[1 + B(\lambda) K_0], \\ \varepsilon_{33}^* &= \varepsilon_0 + \frac{8\pi}{45}(\varepsilon_0 + 2)^2 \xi \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right)[1 + B(\lambda) K_0]. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Отсюда видно, что сумма диагональных компонентов тензора ε^* не зависит от деформации и меры неоднородности K_0 и равна соответствующему инварианту недеформированной сетки

$$\varepsilon_{ii}^* = \varepsilon_{ii}^0 = 3\varepsilon_0.$$

Этот результат есть следствие условия несжимаемости.

Из формул (23) находим выражение для эффективного двулучепреломления

$$\Delta n^* = \frac{2\pi}{45}(\varepsilon_0 + 2)^2 \varepsilon_0^{-1/2} \xi \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right)[1 + B(\lambda) K_0]. \tag{24}$$

Сравнивая (9) и (24), легко заметить, что

$$\Delta n^* = \Delta n\,[1 + B(\lambda) K_0], \tag{25}$$

т. е. для однородных сеток (при $K_0 = 0$) $\Delta n^* = \Delta n$.

Анализ функции $B(\lambda)$, проведенный в конце предыдущего раздела, показывает, что наличие в сетках неоднородного распределения узлов может привести к отклонению от величины двулучепреломления однородных сеток на величину $0.33\Delta n K_0$ при больших удлинениях. Например, при $K_0 = 0.1$ это отклонение составляет $3.3 \cdot 10^{-2}\ \Delta n$, что для $\Delta n \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$ может быть обнаружено существующими экспериментальными методами [8, 9].

Интересно отметить, что в данном приближении выполняется закон Брюстера. При этом константа Брюстера неоднородных сеток

$$B^* = \frac{\Delta n^*}{\langle\sigma_{33}\rangle} = \frac{2\pi}{45}(\varepsilon_0 + 2)^2 \varepsilon_0^{-1/2} \frac{\Delta\alpha}{kT}\langle G\rangle \tag{26}$$

не зависит от K. Этот вывод дополняет известный закон о пропорциональности двойного лучепреломления растягивающему напряжению, имеющий место для однородных сеток. Как и в первом случае, двулучепреломление слабонеоднородных полимерных сеток имеет ту же деформационную зависимость, что и среднее напряжение.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Остановимся на вычислении бинарных корреляционных функций, которые входят в выражение (16). С этой целью подставим в уравнение равновесия

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = 0 \tag{27}$$

формулу (5) и после преобразования относительно средних и флуктуационных величин получим

$$\sum_{k=1}^{3} (\lambda_{(i)}^{-1} \lambda'_{ik,\,k} + \lambda_k^{-1} \lambda'_{ki,\,k}) = -D_{(i),\,i}, \tag{28}$$
$$D_i = \langle G \rangle^{-1} (G' - \lambda_i^{-2} p').$$

Из условия несжимаемости ($\det \lambda = 1$) находим

$$\sum_{k=1}^{3} \lambda_k^{-1} \lambda'_{kk} = 0. \tag{29}$$

По определению $\lambda'_{ki} = u'_{k,\,i}$ (где $u_i = x_i - x_i^0$ — компоненты вектора смещения), откуда следует, что $\lambda'_{ki,\,k} = u'_{k,\,ik} = u'_{k,\,ki} = \lambda'_{kk,\,i}$. В результате из (29) следует, что второй член в уравнении (28) равен нулю, и оно принимает вид

$$\lambda'_{ik,\,k} = \lambda_i D_{i,\,i}, \tag{30}$$

Его решение

$$\lambda'_{ik} = \lambda_i \int Q_{,\,ik} (x - x') D_i (x') d^3x' = \lambda_i Q_{ik} D_i \tag{31}$$

связывает флуктуационные значения тензора λ_{ik} со средними. Отметим, что по трем одинаковым индексам суммирование не проводится.

Умножая (31) поочередно на λ'_{mn}, G' и p' и используя условие несжимаемости (29), получим систему уравнений относительно бинарных корреляционных функций

$$\left.\begin{aligned}
\langle \lambda'_{ik} \lambda'_{mn} \rangle &= \lambda_{(i)} Q_{ik} \langle G \rangle^{-1} (\langle \lambda'_{mn} G' \rangle - \lambda_i^{-2} \langle \lambda'_{mn} p' \rangle), \\
\langle \lambda'_{ik} G' \rangle &= \lambda_{(i)} Q_{ik} \langle G \rangle^{-1} (\langle G' G' \rangle - \lambda_i^{-2} \langle G' p' \rangle), \\
\langle \lambda'_{ik} p' \rangle &= \lambda_{(i)} Q_{ik} \langle G \rangle^{-1} (\langle G' p' \rangle - \lambda_i^{-2} \langle p' p' \rangle), \\
\langle G' p' \rangle_{,\,mm} = \sum_{k=1}^{3} \lambda_k^{-2} \langle p' p' \rangle_{,\,kk}&; \quad \langle G' G' \rangle_{,\,mm} = \sum_{k=1}^{3} \lambda_k^{-2} \langle G' p' \rangle_{,\,kk}.
\end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Решение этой системы можно найти, если ввести функцию Грина, удовлетворяющую второму уравнению в (19). В итоге получим искомые зависимости моментов, входящих в (16), от меры неоднородности K

$$\left.\begin{aligned}
\langle \lambda'_{ik} \lambda'_{mn} \rangle &= \lambda_i \lambda_m Q_{ik} Q_{mn} A_i A_m K, \\
\langle \lambda'_{ik} G' \rangle &= \langle G \rangle \lambda_i Q_{ik} A_i K,
\end{aligned}\right\} \tag{33}$$

где $A_i = \delta + \lambda_i^{-2} \Phi_{pp}$.

Литература

[1] М. В. Волькенштейн. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М, 1959.
[2] П. Флори. Статистическая механика цепных молекул. «Мир,» М., 1971.

[3] K. Dušek, W. Prins. Adv. Polymer Sci., *6*, 1, 1969.
[4] И. М. Дунаев. В сб.: Современные проблемы физики и химии каучука и резины. Международная конференция по каучуку и резине. Секция А. 1, Киев, 1978.
[5] Т. Д. Шермергор. Теория упругости микронеоднородных сред. «Наука», М., 1977.
[6] А. Грин, Дж. Адкинс. Большие упругие деформации и нелинейная механика сплошных сред. «Мир», М., 1965.
[7] Г. А. Ермаков, А. Г. Фокин, Т. Д. Шермергор. ЖТФ, *44*, 241, 1974.
[8] А. И. Тюленев, Н. И. Вишняков, В. А. Корабельников. Каучук и резина, № 8, 53, 1980.
[9] А. К. Дадиванян, В. Х. Гарибян, Ж. А. Саркисян, В. М. Асланян. Высокомолек. соед., *А17*, 745, 1975.

Поступило в Редакцию 29 октября 1980 г.