

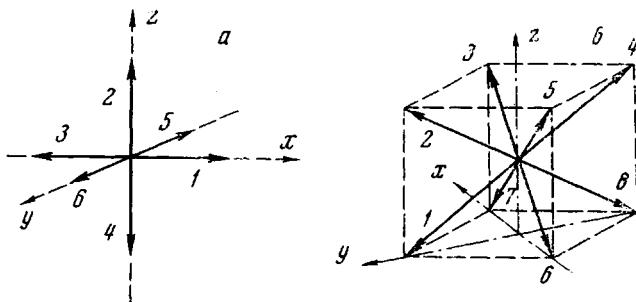
УДК 678.01:53

**ТЕОРИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРАХ.
ДИНАМИКА ОБЪЕМНЫХ РЕШЕТОЧНЫХ МОДЕЛЕЙ
ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ**

Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский

В работах [1—3] были разработаны методы рассмотрения динамики решеточных кооперативных систем, моделирующих поворотно-изомерное движение полимерной цепочки с дискретным набором ориентаций звеньев. Были установлены некоторые свойства кооперативного движения и зависимость времени релаксации от волнового числа (или сдвига фаз между отклонениями средних проекций соседних звеньев цепи от их равновесных значений). Динамике решеточных моделей полимерной цепи посвящены также работы Штокмайера и Вердье [4, 5], Присса и Попова [6]. В настоящей работе исследуется динамическое поведение цепочек, расположенных на объемных решетках: кубической [КР] и тетраэдрической [ТР]. Как и в работе [1], мы ограничимся изучением релаксационного поведения средних проекций звеньев на выделенное направление в пространстве (направление внешнего поля). Кроме того, рассмотрим зависимость от времени средних проекций компонент дипольных моментов звеньев, направленных нормально к плоскости С—С—С атомов цепи («поперечная компонента»).

Описание моделей и построение кинетических уравнений для средних проекций звеньев. В кубической решетке каждое звено может занимать шесть различных положений в пространстве (рисунок, а), обозначенных индексами 1—6. Из них толь-



Возможные положения звеньев цепи в кубической (а) и тетраэдрической (б) решетках

ко положения 1 и 3 имеют отличную от нуля проекцию на выделенную ось x . В ТР, решетке алмаза, для каждого звена имеется восемь возможных положений (рисунок, б, индексы 1—8). В этом случае четыре положения дают ненулевую проекцию на ось x (3, 5—7). Валентные углы между звеньями фиксированы и составляют 90° для КР и $109^\circ 30'$ для ТР. Поэтому осуществляются не все последовательности ($\alpha\beta$) двух соседних звеньев. В обеих решетках разрешены по 24 пары из 36 возможных пар индексов для КР и 64 для ТР. Вращение вокруг звеньев заторможено, причем потенциал внутреннего вращения симметричен относительно транс-

положения (t). В модели возможны 3 поворотных изомера: 0, 90, -90° для КР и 0, 120, -120° для ТР (i, g, g'). Левому (g) и правому (g') скрещенным изомерам приписываются одинаковые статистические веса.

Свободная энергия системы в отсутствие внешнего поля имеет вид, отвечающий независимым вращениям вокруг отдельных звеньев:

$$F(\varphi_1 \dots \varphi_{N-2}) = \sum_{k=1}^{N-2} F(\varphi_k), \quad (1)$$

где φ_k — угол внутреннего вращения k -го звена, или

$$F(a_1, \dots, a_N) = \sum_{k=1}^{N-2} F(a_k, a_{k+1}, a_{k+2}), \quad (2)$$

где a_k характеризует ориентацию k -го звена ($a = 1-6$ для КР и $a = 1-8$ для ТР).

В отсутствие внешних сил в состоянии равновесия все направления звеньев в решетке равновероятны. Для достаточно длинных цепей, когда можно пренебречь эффектом концов, имеем:

$$f_e^{(t)}(a_i) = \frac{1}{6} \text{ для КР,} \quad (3)$$

$$f_e^{(t)}(a_i) = \frac{1}{8} \text{ для ТР,} \quad (4)$$

где $f_e^{(t)}(a_i)$ — равновесная унарная функция, соответствующая нормированной вероятности того, что i -е звено занимает положение a . Равновесная бинарная функция для обеих решеток, соответствующая вероятности пары индексов для двух соседних звеньев ($a\beta$)

$$f_e^{(i, i+1)}(a\beta) = \frac{1}{24} \text{ для разрешенных пар,} \quad (5)$$

$$f_e^{(i, i+1)}(a\beta) = 0 \text{ для запрещенных пар,}$$

а равновесная парциальная функция третьего порядка ([7] § 10)

$$f_e^{(i-1, i, i+1)}(a\beta\gamma) = \frac{1}{24} \frac{s}{s+2}, \text{ если } a = \gamma, \quad (6)$$

$$f_e^{(i-1, i, i+1)}(a\beta\gamma) = \frac{1}{24} \frac{1}{s+2}, \text{ если } a \neq \gamma,$$

где

$$s = \exp \left[-\frac{F(a\beta\gamma) - F(a\beta\gamma)}{kT} \right], \quad (7)$$

k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Для равновесных парциальных функций более высокого порядка, в силу (2):

$$f_e^{(i-1, i, i+1, i+2, \dots)}(a\beta\gamma\delta, \dots) = \frac{f_e^{(i-1, i, i+1)}(a\beta\gamma) f_e^{(i, i+1, i+2)}(\beta\gamma\delta) \dots}{f_e^{(i, i+1)}(\beta\gamma) f_e^{(i+1, i+2)}(\gamma\delta) \dots}. \quad (8)$$

Средние проекции звеньев на ось x $\xi^{(i)} = \langle \cos \theta_i \rangle$ выражаются через унарные функции распределения (3) или (4), и кинетические уравнения для них имеют вид:

$$\frac{d}{dt} \xi^{(i)} = \frac{d}{dt} f^{(i)}(1) - \frac{d}{dt} f^{(i)}(3) \quad \text{для КР,} \quad (9)$$

$$\frac{d}{dt} \xi^{(i)} = \frac{d}{dt} [f^{(i)}(3) + f^{(i)}(7) - f^{(i)}(5) - f^{(i)}(6)] \quad \text{для ТР.} \quad (10)$$

Переход звена из одного положения в другое происходит при перескоке содержащей его группы из d звеньев — кинетической единицы — из одной конформации в другую на фоне фиксированной конформации остальной части цепи. Мы рассматриваем только одиночные переходы, причем вероятность (частота) перехода группы зависит от положений двух соседних звеньев с каждой стороны группы.

Кинетическое уравнение для унарной функции распределения n -го звена $f^n(a_n)$ представляется в виде ([3] уравнение (1)):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} f^n(a_n) = & \sum_{p=1}^d \sum_{\substack{(a_{n-p-1}) \\ (a_{n-p})}} \sum_{\substack{(a_{n-p+d+1}) \\ (a_{n-p+d+2})}} \left\{ - \sum_{\substack{\text{по всем переходам} \\ a_n \rightarrow a_n'}} w_{a_n \rightarrow a_n'} (a_{n-p-1} a_{n-p} | a_{n-p+1} \dots a_{n-p+d+2}) \right. \\ & \dots a_n \dots a_{n-p+d} | a_{n-p+d+1} a_{n-p+d+2}) f^{(n-p-1 \dots n-p+d+2)}(a_{n-p-1}, a_{n-p} \dots a_n \dots a_{n-p+d+2}) + \quad (11) \\ & + \sum_{\substack{\text{по всем переходам} \\ a_n' \rightarrow a_n}} w_{a_n' \rightarrow a_n} (a_{n-p-1} a_{n-p} | a_{n-p+1}' \dots a_n' \dots a_{n-p+d} | a_{n-p+d+1}, a_{n-p+d+2}) \times \\ & \times f_e^{(n-p-1 \dots n-p+d+2)}(a_{n-p-1} a_{n-p} | a_{n-p+1}' \dots a_n' \dots a_{n-p+d} | a_{n-p+d+1} a_{n-p+d+2}) \Big\}, \end{aligned}$$

где $f^{(n-p-1 \dots n-p+d+2)}(a_{n-p-1} a_{n-p} a_{n-p+1} \dots a_n \dots a_{n-p+d} a_{n-p+d+1} a_{n-p+d+2})$ — парциальная функция $d+4$ -го порядка, определяющая состояние последовательности $d+4$ -х звеньев цепи. Частоты перехода группы, в которой n -е звено находится на p -м месте, из набора $(a_{n-p-1} \dots a_n \dots a_{n-p+d+2})$ в $(a_{n-p-1} \dots a_n' \dots a_{n-p+d+2})$ представляются в соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций [8]:

$$\begin{aligned} w_{a_n \rightarrow a_n'} (a_{n-p-1} a_{n-p} | a_{n-p+1} \dots a_n \dots a_{n-p+d} | a_{n-p+d+1} a_{n-p+d+2}) = & \\ = \frac{kT}{h} \exp \left\{ - \frac{1}{kT} [F^* - F(a_{n-p-1} a_{n-p} a_{n-p+1} \dots a_n \dots a_{n-p+d} a_{n-p+d+1} a_{n-p+d+2})] \right\}, \quad (12) \end{aligned}$$

где $F(a_{n-p-1} \dots a_n \dots a_{n-p+d+2})$ и F^* — свободные энергии для исходного $(a_{n-p-1} \dots a_n \dots a_{n-p+d+2})$ и активированного, отвечающего переходу $(a_{n-p-1} \times \dots \times a_{n-p} | \dots a_n \rightarrow a_n' \dots | a_{n-p+d+1} a_{n-p+d+2})$, состояний, соответственно. Уравнение (11) является первым уравнением в бесконечной (для неограниченных цепей) системе уравнений для парциальных функций распределения $d+4$ -го, $d+5$ -го и т. д. порядков. Непосредственное решение такой системы невозможно. Для нахождения приближенного решения мы применяем метод, который уже был предложен нами в [1].

Решение уравнений и обсуждение результатов

Как и в [1, 2], мы ограничиваемся случаем, когда на систему действует слабое внешнее поле вида:

$$V_{\text{ext}} = -E_0 \sum_{k=1}^N \mu_k \cos \theta_k, \quad (13)$$

где μ_k — компоненты дипольного момента системы, E_0 — напряженность внешнего поля, θ_k — угол между направлением k -го звена и направлением внешнего поля (ось x). Тогда

$$\frac{d}{dt} \xi^{(i)} = \sum T_{ik} \varphi_k, \quad (14)$$

где T_{ik} — тензор подвижности для «координат» $\xi^{(i)}$, φ_k — обобщенные силы. Можно показать, что

$$\varphi_k(\xi) = -\mu_k(\xi^{(\text{eq v})}) = -\sum C_{ks} \xi^{(s)}, \quad (15)$$

матрица $C = kTB^{-1}$, а элементы матрицы B

$$B_{ik} = \langle \cos \theta_i \cos \theta_k \rangle, \quad (16)$$

где усреднение проводится с невозмущенной функцией распределения.

С помощью результатов, приведенных в [9, § 23], получим:

$$B_{ik} = B_{|i-k|} = C_1 \Omega_1^{|i-k|} + C_2 \Omega_2^{|i-k|}, \quad (17)$$

$$\Omega_{1,2} = \frac{\cos \beta (1 - \eta)}{2} \pm \sqrt{\frac{\cos^2 \beta (1 - \eta)^2 + \eta}{4}},$$

$$C_{1,2} = \frac{\sqrt{(1 - \eta)^2 \cos^2 \beta + 4\eta} \pm (1 + \eta) \cos \beta}{2 \sqrt{(1 - \eta)^2 \cos^2 \beta + 4\eta}},$$

$$\eta = \langle \cos (\theta_i - \theta_{i-1}) \rangle \quad (18)$$

$$\eta = \frac{s}{s+2}; \quad \cos \beta = 0, \quad \text{для КР}, \quad (19)$$

$$\eta = \frac{s-1}{s+2}; \quad \cos \beta = \frac{1}{3} \quad \text{для ТР}. \quad (20)$$

Таким образом, вид тензора силовых коэффициентов C_{ks} не зависит от типа кинетической единицы и определяется только выбранной моделью решетки.

Конкретный вид тензора подвижности T_{ik} может быть найден путем варьирования вероятностей перехода в уравнениях (9–11). Структура тензора подвижности определяется конкретным типом кинетической единицы и геометрическими свойствами решетки. Анализ показывает, что минимальный возможный размер кинетической единицы в кубической и тетраэдрической решетках, совместимый с условием недеформируемости валентных углов при переходе, составляет 5 звеньев. Конформация такой единицы в КР (g', g', g, g', g') или (g, g, g', g, g), а в ТР — ($t g' t g' t$) или ($t g t g t$). Для таких единиц тензор подвижности имеет вид:

$$T_{ik} = \text{const} \frac{\bar{w}}{kT} (2\delta_{ik} - \delta_{i,k-3} - \delta_{i,k+3}) \quad \text{для КР} \quad (21)$$

$$T_{ik} = \text{const} \frac{\bar{w}}{kT} [6\delta_{ik} - 2(\delta_{i,k-2} + \delta_{i,k+2} - (\delta_{i,k-4} + \delta_{i,k+4}))] \quad \text{для ТР}. \quad (22)$$

Приведенная структура тензора подвижности означает, что для данной кинетической единицы в КР на скорость изменения средней проекции i -го звена влияют силы, действующие, кроме i -го звена, на $i-3$ -е и $i+3$ -е звенья. Для ТР такими звеньями будут $i \pm 2$ -е и $i \pm 4$ -е звенья.

\bar{w} имеет смысл средней частоты перехода данной кинетической единицы в равновесии и определяется как:

$$\bar{w} = \sum_{(\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_{d+2})} w_e(\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_{d+2} \rightarrow \varphi'_1 \varphi'_2 \dots \varphi'_{d+2}) f_e(\varphi_1 \dots \varphi_{d+2}), \quad (23)$$

где $w_e(\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_{d+2} \rightarrow \varphi'_1 \varphi'_2 \dots \varphi'_{d+2})$ — невозмущенная частота перехода из конформации, характеризуемой углами внутреннего вращения $(\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_{d+2})$ в конформацию $(\varphi'_1 \varphi'_2 \dots \varphi'_{d+2})$, $f_e(\varphi_1 \dots \varphi_{d+2})$ — парциальная функция распределения $d+2$ -го порядка, соответствующая вероятности конформации $(\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_{d+2})$. Определяя w_0 как

$$w_0 = w_e(0 \varphi_2 \dots \varphi_{d+1} \rightarrow \varphi'_1 \varphi'_2 \dots \varphi_{d+1}' \varphi'_{d+2}'), \quad (24, 25)$$

получим

$$\bar{w} = \frac{9w_0 s^2}{(s+2)^7} \quad \text{для КР} \quad (26)$$

$$\bar{w} = \frac{9w_0 s^5}{(s+2)^7} \quad \text{для ТР} \quad (27)$$

Если отказаться от условия недеформируемости валентных углов при переходе, то для ТР можно найти кинетические единицы, состоящие из меньшего числа звеньев, например из трех. Переход происходит из конформации $(tg t)$ в конформацию $(tg' t)$, которые соответствуют конформации циклогексана. Тензор подвижности для такой кинетической единицы будет:

$$T_{ih} = \text{const} \frac{\bar{w}}{kT} [2\delta_{ih} - (\delta_{i,h-2} + \delta_{i,h+2})] \quad (28)$$

и

$$\bar{w} = \frac{9w_0s^4}{(s+2)^5}. \quad (29)$$

Пеххольдом и др. [10] для объяснения диэлектрической релаксации в полиэтилене предложена кинетическая единица, состоящая из шести звеньев. Переход происходит между конформациями $(tg t tg' t)$ и $(tg' t tg t)$, чему соответствует тензор подвижности:

$$T_{i,k} = \text{const} \frac{\bar{w}}{kT} [2\delta_{i,k} - (\delta_{i,k-5} + \delta_{i,k+5})] \quad (30)$$

и

$$\bar{w} = \frac{9w_0s^6}{(s+2)^8}, \quad (31)$$

Решение уравнений (14) — (15) имеет вид:

$$\xi^{(k)} = \xi_0 e^{ik\psi} e^{-t/\tau(\psi)} = \xi_0 e^{ik\psi} e^{-\lambda(\psi)t}, \quad (32)$$

где ψ — разность фаз (волновое число) между смещениями средних проекций соседних по цепи звеньев, а

$$\lambda(\psi) = \lambda_T(\psi) \lambda_{B^{-1}}(\psi), \quad (33)$$

здесь $\lambda_T(\psi)$ — собственное значение матрицы тензора T_{ih} , $\lambda_{B^{-1}}(\psi)$ — собственное значение матрицы B^{-1} . Вид $\lambda_{B^{-1}}$ не зависит от типа кинетической единицы

$$\lambda_{B^{-1}} = \frac{3(1 - 2\eta \cos 2\psi + \eta^2)}{(1 - \eta^2)} \quad \text{для КР,} \quad (34)$$

$$\lambda_{B^{-1}} = \frac{[9(1 - 2\eta \cos 2\psi + \eta^2) + (1 - \eta)^2(1 - 6 \cos \psi)]}{(1 - \eta^2)} \quad \text{для ТР.} \quad (35)$$

λ_T зависит от выбора кинетической единицы:

$$\lambda_T = \text{const} \frac{\bar{w}}{kT} (1 - \cos \psi) F(\cos \psi), \quad (36)$$

где $F(\cos \psi)$ — некоторая функция $\cos \psi$, определяющаяся типом перехода и геометрией решетки. \bar{w} также принимает различные значения в зависимости от кинетической единицы [(26), (27), (29), (31)]. Переходу, которому соответствует тензор подвижности (21), отвечает

$$F(\psi) = (1 + 2 \cos \psi)^2, \quad (37).$$

для перехода (22)

$$F(\psi) = 4(1 + \cos \psi)(1 + 2 \cos 2\psi), \quad (38)$$

для трехзвенной кинетической единицы (28)

$$F(\psi) = 2(1 + \cos \psi), \quad (39)$$

для кинетической единицы Пеххольда и др.

$$F(\psi) = (1 - 4 \cos \psi + 16 \cos^3 \psi + 16 \cos^4 \psi). \quad (40)$$

В общем случае

$$\frac{1}{\lambda(\psi)} = \tau(\psi) = \tau^*(\psi) (1 - \cos \psi) \frac{\langle M^2(\psi) \rangle}{N}, \quad (41)$$

где $\tau^*(\psi)$ — специфическая для данной модели и типа кинетической единицы функция от ψ

$$\tau^*(\psi) = \frac{C}{w F(\cos \psi)}, \quad (42)$$

C — некоторая постоянная, а $\langle M^2(\psi) \rangle$ — средний квадрат вектора

$$\vec{M}(\psi) = \sum_j \vec{e}_j e^{ij\psi}, \quad (43)$$

где \vec{e}_j — вектор j -го звена.

Каждому значению ψ соответствует определенное распределение дипольных моментов звеньев вдоль цепи

$$\mu_j = \mu_0 e^{ij\psi}. \quad (44)$$

Каждому распределению отвечает определенный тип деформации и соответствующая этой деформации квазиупругая сила. При $\psi = \pi/N \rightarrow 0$ вектор $\vec{M}(\psi)$ пропорционален вектору длины цепи

$$\vec{h} = \sum_j \vec{e}_j \quad (45)$$

и этот случай соответствует крупномасштабным механическим деформациям, когда на цепь действует сила, растягивающая ее за концы. Время релаксации в этом случае:

$$\tau\left(\frac{\pi}{N}\right) = t^*\left(\frac{\pi}{N}\right) \left(\frac{N}{\pi}\right)^2 \frac{\langle h^2 \rangle}{N} \quad (46)$$

стремится к бесконечности при увеличении длины цепи. Выражение (46) есть известный из динамической теории гауссовых субцепей результат, поскольку $kT/\langle h^2 \rangle$ — коэффициент статистической упругой силы для

$$kT\tau^*\left(\frac{\pi}{N}\right)$$

цепочки как целого, а $\frac{1}{\pi^2} N$ — средний коэффициент трения одной

половины цепи относительно другой.

Если цепь обладает дипольным моментом, причем вектор дипольного момента μ не совпадает с вектором длины \vec{h} , как, например, в случае, когда продольные компоненты дипольного момента μ_k для соседних звеньев имеют противоположные знаки (в локальных системах координат), электрическое поле будет в основном возбуждать движения цепи с $\psi = \pi$. Вектор \vec{M} пропорционален вектору дипольного момента цепи. Тогда мы получаем время релаксации, проявляющееся при диэлектрической релаксации полимерных цепей с продольной составляющей дипольного момента звена:

$$\tau(\pi) = \frac{\tau^*(\pi)}{2} \frac{\langle \mu^2 \rangle}{N}, \quad (47)$$

Поскольку $\langle \mu^2 \rangle \sim N$, времена релаксации, отвечающие диэлектрической поляризации, не зависят от молекулярного веса, в то время как «механические» времена растут с увеличением длины цепи N . В соответствии с этим можно ожидать, что спектр времен релаксации для механической релаксации будет эффективно более широким, чем спектр времен диэлек-

трической релаксации. Может оказаться, что для некоторых типов переходов время релаксации обращается в бесконечность при $\psi \neq 0$, например, для перехода (28) при $\psi = \pi$. Это означает, что такие переходы не активны при данном типе движения. Поскольку в цепи одновременно осуществляются несколько типов переходов, то, полагая в первом приближении их независимыми друг от друга, можно показать, что

$$\frac{1}{\tau(\psi)} \equiv \lambda(\psi) = \lambda_{B^{-1}} \sum_i \lambda_{T^{(i)}}(\psi), \quad (48)$$

где $\lambda_{T^{(i)}}$ — собственное значение матрицы $T^{(i)}$, отвечающей i -му переходу. Из-за наличия различных кинетических единиц при каждом ψ будут не обращающиеся в нуль λ_T . Крутильные колебания также могут внести свой вклад в нарушение «правил отбора». Однако при $\psi \rightarrow 0$ время релаксации для любого типа перехода стремится к бесконечности. Вообще, обращение в нуль $\lambda(\psi) = 1/\tau(\psi)$ отвечает тому факту, что в решеточных моделях движение осуществляется за счет изменения конформаций некоторых групп при фиксированных положениях конечного и начально-го «атомов» группы. При этом изменяется величина $\sum_j \vec{\mu}_j(\psi)$, где $\vec{\mu}_j(\psi)$ — вектор составляющей дипольного момента вдоль j -го звена. При некоторых ψ может оказаться, что эта величина не изменяется для определенного типа перехода. При $\psi = 0$ это просто соответствует тому, что длина цепи $\vec{h} = \sum_j \vec{e}_i$ не меняется, если внутри цепи происходит переход.

Релаксация поперечной компоненты дипольного момента звена цепи. Выше мы предполагали, что дипольные моменты направлены вдоль звеньев цепи. Рассмотрим теперь случай, когда дипольный момент направлен перпендикулярно к скелету С — С — С атомов цепи.

$$\vec{m}_k = m_k [\vec{e}_{k-1}, \vec{e}_k], \quad (49)$$

где \vec{e}_k — вектор k -го звена в цепи.

Мы сталкиваемся с таким случаем, когда существует компонента дипольного момента привесков цепи, направленная перпендикулярно к плоскости мономерной единицы. (Например, в полимерах с несимметричными боковыми привесками типа $(-\text{CH}_2 - \text{CRR}' -)_n$.) Как и для случая продольной составляющей, мы ограничиваем рассмотрением временной зависимости проекции поперечной компоненты дипольного момента звена на направление внешнего поля вида:

$$V_{\text{ext}} = -\epsilon_0 \sum_{k=1}^N m_k [\vec{e}_{k-1}, \vec{e}_k]_x, \quad (50)$$

причем проводим это рассмотрение только для случая ТР. Метод решения полностью аналогичен методу для продольных компонент, применявшемуся выше. Средняя проекция на ось x поперечной компоненты дипольного момента выражается через линейную комбинацию бинарных функций $f^{(k-1, k)}(\alpha\beta)$:

$$\begin{aligned} \zeta^{(k)} = & \langle [\vec{e}_{k-1}, \vec{e}_k]_x \rangle \sim 2f^{(k-1, k)}(12) - 2f^{(k-1, k)}(21) + \\ & + 2f^{(k-1, k)}(48) - 2f^{(k-1, k)}(84) + \\ & + f^{(k-1, k)}(61) - f^{(k-1, k)}(16) + f^{(k-1, k)}(17) - f^{(k-1, k)}(71) + \\ & + f^{(k-1, k)}(34) - f^{(k-1, k)}(43) + f^{(k-1, k)}(54) - f^{(k-1, k)}(45) + \\ & + f^{(k-1, k)}(23) - f^{(k-1, k)}(32) + f^{(k-1, k)}(25) - f^{(k-1, k)}(52) + \\ & + f^{(k-1, k)}(86) - f^{(k-1, k)}(68) + f^{(k-1, k)}(87) - f^{(k-1, k)}(78). \end{aligned} \quad (51)$$

Уравнение для $\zeta^{(k)}$ имеет вид

$$\frac{d\zeta^{(k)}}{dt} = \sum_i T_{ik} \varphi_i \quad (52)$$

и

$$\varphi_i = - \sum_s C_{is} \zeta^{(s)}, \quad (53)$$

где обозначения имеют тот же смысл, что и в (14) и (15),

$$C = kTB^{-1}, \quad (54)$$

а элементы матрицы

$$B_{ik} \sim \langle \vec{e}_{i-1}, \vec{e}_i \rangle_x \langle \vec{e}_{k-1}, \vec{e}_k \rangle_x. \quad (55)$$

Матрица B не зависит от типа кинетической единицы

$$B_{ik} = \frac{1}{3} [-\eta]^{(i-k)}. \quad (56)$$

Ее собственное значение

$$\lambda_B = \frac{(1 - \eta^2)}{3(1 + 2\eta \cos \psi + \eta^2)}. \quad (57)$$

Структура тензора подвижности T_{ik} зависит от типа перехода и геометрии решетки. Составляя кинетические уравнения для бинарных функций, входящих в выражение (50), таким же образом, как это было сделано для продольной компоненты, можно найти коэффициенты тензора подвижности для каждого типа перехода.

Для спиральной кинетической единицы (22), состоящей из 5 звеньев,

$$T_{ik} = \text{const} \frac{\bar{w}}{kT} [12\delta_{ik} - 4(\delta_{i,k-1} + \delta_{i,k+1}) - 4(\delta_{i,k-2} + \delta_{i,k+2}) + \\ + 3(\delta_{i,k-3} + \delta_{i,k+3}) - 2(\delta_{i,k-4} + \delta_{i,k+4}) + (\delta_{i,k-5} + \delta_{i,k+5})]. \quad (58)$$

Собственное значение этой матрицы

$$\lambda_T = \text{const} \frac{\bar{w}}{kT} [6 - 4 \cos \psi - 4 \cos 2\psi + 3 \cos 3\psi - 2 \cos 4\psi + \cos 5\psi]. \quad (59)$$

Для кинетической единицы циклогексанового типа

$$T_{ik} = \text{const} \frac{\bar{w}}{kT} [12\delta_{ik} - 3(\delta_{i,k-1} + \delta_{i,k+1}) - \\ - 6(\delta_{i,k-2} + \delta_{i,k+2}) + 3(\delta_{i,k-3} + \delta_{i,k+3})], \quad (60)$$

$$\lambda_T = \text{const} \frac{\bar{w}}{kT} [6 - 3 \cos \psi - 6 \cos 2\psi + 3 \cos 3\psi]. \quad (61)$$

Для кинетической единицы по Пеххольду и др. (30)

$$T_{ik} = \text{const} \frac{\bar{w}}{kT} [12\delta_{ik} - 6(\delta_{ik-1} + \delta_{ik+1}) + \\ + (\delta_{ik-4} + \delta_{ik+4}) - 2(\delta_{ik-3} + \delta_{ik+5}) + (\delta_{ik-6} + \delta_{ik+6})], \quad (62)$$

$$\lambda_T = \text{const} \frac{\bar{w}}{kT} [6 - 6 \cos \psi + \cos 4\psi - 2 \cos 5\psi + \cos 6\psi]. \quad (63)$$

Время релаксации

$$\tau(\psi) = \frac{\lambda_B(\psi)}{\lambda_T(\psi)} \quad (64)$$

Волновое число ψ определяет способ возбуждения системы или распределение дипольных моментов вдоль цепи. При $\psi = \pi/2$ имеем распределение компонент дипольных моментов, которое существует в синдиотактическом полимере типа $(-\text{CH}_2-\text{CR}'-)_n$. Время релаксации при $\psi = \pi/2$ будет:

$$\tau\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{1 - \eta^2}{3(1 + \eta^2)\lambda_T\left(\frac{\pi}{2}\right)}. \quad (65)$$

Изотактическому полимеру с несимметричными боковыми группами соответствует наложение двух гармоник:

$$m_j = \frac{1}{2}(\cos j0 + \cos j\pi)m_0. \quad (66)$$

В этом случае появляются два времени релаксации

$$\tau(0) = \frac{(1 - \eta)}{3(1 - \eta)\lambda_T(0)}, \quad (67)$$

$$\tau(\pi) = \frac{1 + \eta}{3(1 - \eta)\lambda_T(\pi)} \quad (68)$$

и временная зависимость $\rho(t)$ определяется суммой двух экспонент.

Заметим, что в отличие от случая продольной компоненты при $\psi = 0$ $\lambda_T(0)$ для поперечной компоненты не обязательно обращается в нуль при произвольном выборе кинетической единицы, поскольку величина $\sum_k [\vec{e}_{k-1}, \vec{e}_k]$ не всегда остается постоянной при переходе. Например, для перехода $(g', g', g') \rightleftharpoons (g, g, g)$ собственное значение матрицы T

$$\lambda_T = \text{const} \frac{\bar{w}}{kT} (6 + 5 \cos \psi + 2 \cos 2\psi + 3 \cos 3\psi) \quad (69)$$

не равно нулю при $\psi = 0$ и τ остается конечным. Поэтому спектр времен релаксации, соответствующий движению поперечной компоненты, будет иметь конечную ширину в отличие от спектра времен релаксации для продольной компоненты, который расширяется с увеличением молекулярного веса цепи. Поскольку движению поперечной компоненты отвечает диэлектрическая релаксация в полимерах с несимметричными полярными боковыми привесками, можно ожидать, что для них спектр времен диэлектрической релаксации будет эффективно уже спектра времен механической релаксации.

Что касается зависимости времен релаксации от η -фактора, характеризующего термодинамическую жесткость, то, как видно из уравнений (35) и (57), эта зависимость для продольной компоненты несколько иная, чем для поперечной. Средняя частота перехода \bar{w} , связанная с высотой барьеров внутреннего вращения, входит одинаковым образом в выражения для времен релаксации в обоих случаях.

Выводы

Рассмотрена динамика объемных решеточных моделей цепочек: кубической и тетраэдрической, в которых изменение положения звена в решетке происходит при переходе содержащей это звено группы звеньев из одной конформации в другую. Построена система кинетических уравнений для средних проекций звеньев цепи на направление внешнего поля. Для обоих типов решеток найден вид тензоров силовых коэффициентов и подвижности. Показано, что вид тензора подвижности зависит от геометрии решетки и типа кинетической единицы. Структура же тензора

силовых коэффициентов не зависит от выбранной кинетической единицы. Получены выражения для времен релаксации в зависимости от термодинамических и кинетических параметров системы, а также от волнового числа ψ , характеризующего тип возбуждения системы. Показано, что максимальные времена релаксации, соответствующие крупномасштабным механическим движениям, возрастают с увеличением молекулярного веса цепи, в то время как диэлектрические времена релаксации при соответствующем выборе кинетических единиц не зависят от молекулярного веса.

Аналогичная методика применена к исследованию временной зависимости средней проекции поперечной компоненты дипольных моментов звеньев. Выражения для тензоров подвижности и силовых коэффициентов для этого случая отличаются от выражений для тензоров, полученных при рассмотрении продольной составляющей при том же выборе кинетических единиц. Спектр времен релаксации имеет конечную ширину, т. е. времена релаксации не стремятся к бесконечности ни при каких значениях волнового числа.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
16 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Я. Готлиб, Тезисы XIV научной конференции ИВС, изд-во «Наука», 1967, стр. 35.
2. М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, О. Б. Птицын, Физика твердого тела, 3, 420, 1961.
3. Ю. Я. Готлиб, Укр. физ. ж., 7, 709, 1962.
4. H. Verdi er, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 36, 227, 1962.
5. H. Verdi er, J. Chem. Phys., 45, 2118, 1966.
6. В. Ф. Попов, Л. С. Присс, Тезисы отчетной конференции отдела физики и химии каучука и резины за 1966—1967 г., НИИШП, М., 1968.
7. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
8. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйриング, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1946.
9. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
10. W. Pechhold, S. Blasenbrey, S. Woerner, Kolloid-Z und Z. fur Polymere, 189, 14, 1963.
11. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Физика твердого тела, 11, 1717, 1969.

THEORY OF RELAXATION PROCESSES IN POLYMERS.
DYNAMICS OF THREE-DIMENSIONAL LATTICE MODELS
OF POLYMER CHAIN

Yu. Ya. Gotlib, A. A. Darinskii

Summary

Dynamics of three-dimensional lattice models (cubical and tetrahedral) of polymer chain have been considered. Change in orientation and position of the unit in the chain occurs at transition of group of the units containing the chosen unit from one stable conformation into the other one on the plane of immobility of the rest of the chain. Kinetic equations for the mean projections of longitudinal and transversal components of the units dipole moment on the external field direction have been derived. Structures of tensors mobility and force coefficient have been found for different types of kinetic units. Expressions for relaxation times in dependence on thermodynamic and kinetic parameters of the system and also on the way of system excitation characterized with wave number ψ have been obtained. Results on longitudinal and transversal components of the units dipole moments have been compared.