

УДК 541.64:539.2

**ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК И ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ  
ДВУМЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ  
С МЕЖЦЕПНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ**

***Максимов А. В., Готлиб Ю. Я., Баранов В. Г.***

Рассмотрены статистические и релаксационные свойства динамических моделей двумерной системы из ориентационно-упорядоченных цепей, кинетическими единицами которых являются жесткие сегменты, меньшие, чем статистический сегмент цепи. В зависимости от соотношения энергии теплового движения и среднего геометрического от энергий, характеризующих жесткость цепи на изгиб и ориентационное межцепное взаимодействие, возможны несколько типов зависимости от числа сегментов для среднеквадратичных размеров длинного, но конечного участка цепи, включенной в упорядоченную матрицу. Времена релаксации для различных мод движения всей системы цепей пропорциональны среднему квадрату флуктуаций данной нормальной моды.

В реальных конденсированных полимерных системах с существенным ориентационным взаимодействием, в том числе и в системах, склонных к образованию мезофаз (концентрированных растворах и расплавах), межцепные взаимодействия носят сложный характер и определяются несколькими вкладами: обычные «неспецифические» стерические (ван-дер-ваальсовы) взаимодействия, эффекты переплетений и зацепления, топологические ограничения, приводящие к рептационному движению в «трубке» [1] и др.

В предлагаемых модельных системах выделяется именно эффект кооперативных ориентационных взаимодействий сегментов разных цепей. Построение и развитие динамической модели с чисто ориентационными взаимодействиями может быть полезно и для последующего выделения чисто ориентационных эффектов в реальных полимерных системах на фоне других межцепных эффектов.

Предлагаемые модели описывают свойства доменов, гетерофазных флуктуаций [2] и других более или менее упорядоченных межцепных образований. Теоретическое изучение таких анизотропных доменов представляет самостоятельный интерес, так как именно на формировании «ориентационных доменов» в концентрированных растворах и расплавах полимеров и их дальнейшей переработке в процессе ориентационной вытяжки основана современная технология получения высокомодульных волокон [3].

Система цепей (конечная или бесконечная) задается на «криволинейной» двумерной или трехмерной решетке. Двумерная решетка (слой), рассматриваемая в данной работе, может представлять интерес в связи с существованием реальных поверхностных или слоевых мезофазных полимерных структур и как модель упорядоченной системы, допускающая более строгое математическое описание. Структурным и кинетическим элементом системы является жесткий сегмент цепи, который может произвольно ориентироваться в плоскости или трехмерном пространстве (подобно вектору магнитного момента в классическом варианте известной модели Гейзенберга, используемой в теории ферромагнетизма [4–7]). Элементы вдоль одной выделенной криволинейной координатной линии решетки представляют выделенную цепь. Все остальные элементы представляют сегменты других полимерных цепей.

Рассматриваемые динамические модели описывают полимерные системы с сильным ориентационным взаимодействием при сохранении развитого сегментального движения. Модели позволяют рассматривать изгибные движения полимерной цепи, нормальные моды и времена релаксации с учетом межцепной упорядоченности. Локальный коэффициент вязкого трения каждого сегмента цепи в первом приближении не зависит от вариации параметров жесткости цепи и величины межцепного взаимодействия.

Предполагается, что  $N_2$  полимерных «цепей», каждая из которых состоит из  $N_1$  кинетических жестких сегментов длиной  $l$ , образуют «криво-

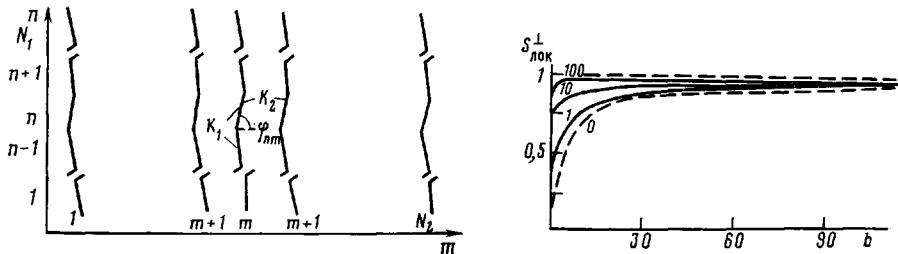


Рис. 1

Рис. 1. Модель двумерной системы из полимерных цепей с жесткими кинетическими сегментами

Рис. 2. Зависимость параметра локального ориентационного порядка в поперечном направлении  $S_{\text{лок}}^{\perp} = 2 \langle \cos^2(\varphi_{n,m} - \varphi_{n,m-1}) \rangle - 1$  от величины  $b = 2K_2/k_B T$  при различных значениях  $a = 2K_1/k_B T$  (относительной термодинамической жесткости цепи), указанных на кривых

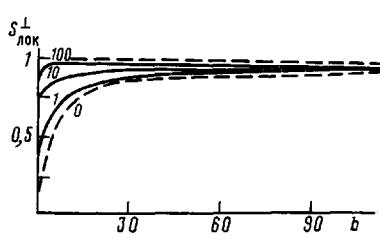


Рис. 2

линейную» плоскую решетку  $(n, m)$  (рис. 1), где индекс  $m$  характеризует номер цепи ( $m=1 \dots N_2$ ), а  $n$  — положение сегмента в какой-нибудь из цепей в решетке ( $n=1 \dots N_1$ ).  $\varphi_{nm}$  — угол поворота  $n$ -го сегмента, расположенного в  $m$ -й цепи относительно выделенного в плоскости  $(n, m)$  направления (это может быть одна из осей системы координат, направление внешнего поля и т. п.).

В данной модели рассматривали только согласованные нарушения параллельности цепей («искажения», по терминологии де Жена [8]), при которых отклонения соседних сегментов от параллельности малы и сохраняется постоянство соседей по всей решетке.

**Статистические свойства модели.** Предполагается, что энергия взаимодействия между двумя любыми сегментами зависит только от их взаимной ориентации. Тогда при учете взаимодействий только ближайших по решетке сегментов эффективная потенциальная энергия всей системы цепей в гармоническом приближении

$$V_{\text{эфф}}\{\Phi_{nm}\} = \frac{1}{2} K_1 \sum_{n,m} (\varphi_{nm} - \varphi_{n-1,m})^2 + \frac{1}{2} K_2 \sum_{n,m} (\varphi_{nm} - \varphi_{n,m-1})^2 \quad (1)$$

Собственная жесткость цепи на изгиб описывается константой внутрицепного взаимодействия  $K_1$ . Величина  $K_1$  определяется из условия совпадения статистических свойств (среднеквадратичной и контурной длины) «реальной» цепи со статистическим сегментом Куна длиной  $A$  с соответствующими величинами модельной цепи, и при  $l \ll A$

$$K_1 \sim k_B T / 2 \ln[(1+l/A)/(1-l/A)], \quad (2)$$

где  $T$  — абсолютная температура,  $k_B$  — постоянная Больцмана.

Для системы жестких стержней длиной  $l$  и диаметром  $d$  константу межцепного ориентационного взаимодействия  $K_2$  в первом приближении (самосогласованного поля) можно оценить по теории Онзагера [9]

$$K_2 \sim k_B T (l/r)^3 d / (r-d), \quad (3)$$

тогда  $r$  — среднее расстояние между соседними цепями в системе. В случае энергетических ориентационных взаимодействий величина  $K_2$  определяется конкретной химической структурой полимера.

Бинарная корреляционная функция, характеризующая корреляции ориентации двух сегментов в одной или разных цепях

$$f(p, q) = \langle (\mathbf{e}_{n+p, m+q}, \mathbf{e}_{n, m}) \rangle = \langle \cos(\varphi_{n+p, m+q} - \varphi_{n, m}) \rangle \quad (4)$$

в силу пространственной однородности системы будет зависеть лишь от взаимного расположения этих сегментов в решетке  $(n, m)$  ( $\mathbf{e}_{n+p, m+q}$  и  $\mathbf{e}_{n, m}$  — орты, направленные вдоль соответствующих сегментов соответствующих цепей).

Сначала была рассмотрена бесконечно большая система длинных цепей ( $N_1 \gg 1, N_2 \gg 1$ ). Асимптотический закон убывания корреляций между ориентациями сегментов в двумерной решетке оказывается степенным

$$f(p, q) \sim [1 + \sqrt{(p/p^*)^2 + (q/q^*)^2}]^{-1} (p \geq p^* \gg 1, q \geq q^* \gg 1) \quad (5)$$

Во всех последующих формулах (при вычислении времен релаксации и т. п.) для  $f(p, q)$  будет использована асимптотика (5), поэтому полученные результаты в этом смысле будут асимптотическими.

Параметры

$$p^* = \frac{1}{\pi} \sqrt{K_1/K_2}, \quad q^* = \frac{1}{\pi} \sqrt{K_2/K_1} \quad (6)$$

представляют собой «радиусы действия» корреляционной функции (5) в продольном и поперечном направлениях решетки  $(n, m)$  (рис. 1), а параметр  $\gamma$  определяет закон убывания корреляций между сегментами цепей и задается соотношением энергии теплового движения и среднего геометрического от энергий внутри- и межцепного взаимодействий

$$\gamma = k_B T / 2\pi \sqrt{K_1 K_2} \sim 1/\sqrt{ab}, \quad (7)$$

где  $a = 2K_1/k_B T$ , причем  $2a$  — число кинетических жестких сегментов в статистическом сегменте Куна (относительная термодинамическая жесткость цепи). Параметр  $b = 2K_2/k_B T$  задает «ориентационную память» в поперечном направлении. Для сегментов, принадлежащих к одной цепи ( $q=0$ )

$$f(p, 0) = f(p) \sim (p^*/p)^{\gamma} \quad (p \geq p^* \gg 1) \quad (8)$$

В случае  $K_2 = 0$  (система изолированных цепей) ориентационная корреляционная функция  $f(p, 0)$  сводится к соответствующей функции для индивидуальной линейной цепи [10, 11]

$$f(p) = \exp(-p/a) = \eta^p, \quad (9)$$

где

$$\eta = \exp(-1/a) \quad (10)$$

( $\eta$  — средний косинус угла между соседними сегментами в «исходной» цепи (без межцепных взаимодействий)).

Следует отметить, что корреляционная функция степенного вида (5) была найдена и для других двумерных классических и квантовых систем: континуальной модели нематического жидкого кристалла в одноконстантном приближении [8], магнетика с легкой плоскостью намагничения, бозе-жидкости, изотропного гейзенберговского ферромагнетика, сверхпроводника [5–7, 11].

Были вычислены среднеквадратичные размеры  $\langle h_s^2 \rangle$  участка цепи, состоящего из  $s$  сегментов. Используя соотношение (8), получим для достаточно длинных участков цепи ( $s \gg 1$ )

$$\begin{aligned} \frac{\langle h_s^2 \rangle}{l^2} &= (p^*)^s \{ [\zeta(\gamma, p^*) + \zeta(\gamma, p^*+1)]s - 2[\zeta(\gamma-1, p^*) - \\ &- p^*\zeta(\gamma, p^*) + \zeta(\gamma-1, p^*+s) - (p^*+s)\zeta(\gamma, p^*+s)] \}, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $\zeta$  — дзета-функция Римана.

Анализ выражения (11) позволяет выделить несколько областей поведения среднеквадратичных размеров участка цепи, включенной в упорядоченную матрицу. В частности, при  $\gamma > 2$  цепочка почти гауссова, т. е.  $\langle h_s^2 \rangle \sim s$ . Наоборот, при малых значениях  $\gamma$   $\langle h_s^2 \rangle \sim s^{2-\gamma}$ , т. е. размеры цепи близки к максимальным в состоянии полного ориентационного упорядочения ( $\langle h_s^2 \rangle \sim s^2$ ). В области  $1 < \gamma < 2$   $\langle h_s^2 \rangle$  характеризуется более сложными законами поведения, промежуточными между вышеуказанными (например, при  $\gamma = 1$   $\langle h_s^2 \rangle \sim s \ln s$ ), которые свидетельствуют о постепенном пере-

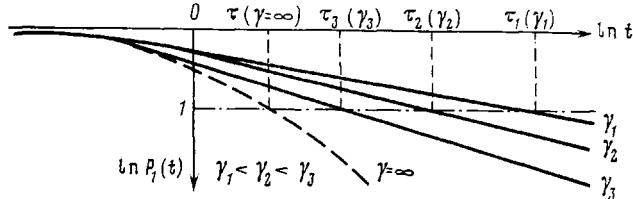


Рис. 3. Временная зависимость среднего косинуса угла поворота выделенного сегмента цепи  $P_1(t)$  при различных значениях  $\gamma$ ;  $\tau(\gamma)$  — характеристические времена убыли  $P_1$  в  $e$  раз при заданном  $\gamma$

ходе системы цепей из системы гауссовых клубков в состояние ориентационного упорядочения при изменении параметра  $\gamma$ .

Так как ориентационная корреляционная функция  $f(p, q)$  стремится к 0 и при  $p \rightarrow \infty$  и при  $q \rightarrow \infty$ , то параметр дальнего порядка  $s_\infty = \lim_{N_1 \rightarrow \infty, N_2 \rightarrow \infty} \frac{1}{N_1 N_2} \sum_n (2 \langle \cos^2 \varphi_n \rangle - 1)$  равен 0 ( $\varphi_n$  — угол, отсчитываемый в молекулярной системе отсчета, связанной, например, с сегментом (1, 1), т. е.  $\varphi_{n,m} = \varphi_{n,m} - \varphi_{1,1}$ ). Поэтому дальний ориентационный порядок в рассмотренной системе цепей отсутствует при любой температуре, кроме  $T=0$ , в отличие от ближнего порядка, обусловленного главным образом корреляцией ориентаций соседних сегментов (рис. 2). Состояние полного ориентационного упорядочения может быть достигнуто только при абсолютном нуле температуры, как и следует для бесконечной двумерной системы с конечным радиусом взаимодействия [4, 11].

**Конформационные свойства домена конечной толщины** ( $N_2$  конечно, а  $N_1 \rightarrow \infty$ ). Анализ корреляционной функции (4) показывает, что корреляции ориентации между двумя сегментами, находящимися на расстоянии  $r \ll N_1$ , слабо зависят от длины домена  $N_1$ , а зависят в основном от соотношения  $r$  и  $N_2$  (толщины домена). Существует область значений  $r \leq p_c(N_2)$ , в которой для корреляционной функции  $f$ , по-прежнему, справедлив степенной закон (8). Однако если  $r > p_c$ , то между сегментами цепи существуют корреляции ориентации, характерные для индивидуальной линейной цепи (экспоненциальный закон (9)) с модулем упругости на изгиб для домена как целого  $K_d$ , равным произведению модуля упругости изолированной цепи  $K_1$  на число цепей в домене  $N_2$ , т. е.  $K_d = K_1 N_2$ . Значение  $p_c$  можно определить из решения уравнения

$$p_c / \ln p_c = N_2 p^* = \frac{1}{\pi} \sqrt{K_1 / K_2} N_2 \quad (12)$$

Таким образом, при крупномасштабных изгибах конечной системы цепей утрачивается статистическая индивидуальность отдельной макромолекулы, что и предполагалось во многих «пачечных» и «доменных» моделях.

**Локальные релаксационные свойства.** Релаксационные уравнения движения для углов ориентации  $\varphi_n$  с линеаризованным тензором подвижности  $\bar{T}$  или трения (коэффициенты  $T_{n,n'}$  не зависят от масштаба движения) [10, 12]

$$\dot{\varphi}_n + \sum_{n'} T_{n,n'} \partial V_{\text{eff}} / \partial \varphi_{n'} = 0, \quad n=1 \dots N_1, \quad m=1 \dots N_2, \quad n=(n, m), \quad (13)$$

где  $T_{n,n'}$  — тензор подвижности, связывающий скорость  $\dot{\varphi}_n$  с силой, действующей на сегмент, расположенный в узле  $n'=(n', m')$

$$T_{n,n'} = \frac{1}{\xi} (2\delta_{n,n'} - \delta_{n-1,n'} - \delta_{n+1,n'}) \delta_{m,m'} \\ n, n' = 1 \dots N_1, \quad m, m' = 1 \dots N_2, \quad (14)$$

а  $\xi$  (локальный коэффициент вращательного вязкого трения жесткого сегмента (длиной  $l$ )) предполагался независимым в первом приближении от вариации параметра жесткости цепи  $K_1$ , а также от константы межцепного ориентационного взаимодействия  $K_2$ .

Решение уравнений (13), как обычно [10, 12], ищется в виде набора нормальных мод  $Q(\psi) = Q(\psi_1, \psi_2)$  с компонентами волнового вектора  $\psi_1 (0 \leq \psi_1 \leq \pi)$  и  $\psi_2 (0 \leq \psi_2 \leq \pi)$

$$\varphi_n(t) = \frac{1}{\pi^2} \sum_{\psi} Q(\psi) e^{in\psi} \exp[-t/\tau(\psi)], \quad (15)$$

где  $\tau(\psi) = \tau(\psi_1, \psi_2)$  — локальные времена релаксации

$$\frac{1}{\tau(\psi_1, \psi_2)} = \frac{4(1-\cos\psi_1)}{\xi} [K_1(1-\cos\psi_1) + K_2(1-\cos\psi_2)] \quad (16)$$

Из решения диффузионного уравнения для системы (13) была найдена временная зависимость среднего косинуса угла поворота выделенного сегмента

$$P_1(t) \equiv \langle \cos[\varphi_n(t) - \varphi_n(0)] \rangle = \exp\{-\langle [\varphi_n(t) - \varphi_n(0)]^2 \rangle\} = \\ = \exp\left\{-\frac{k_B T}{2} \sum_{\psi} \frac{1 - \exp[-t/\tau(\psi)]}{K_1(1-\cos\psi_1) + K_2(1-\cos\psi_2)}\right\}, \quad (17)$$

которой можно характеризовать ориентацию диполя в этом сегменте, и среднего квадрата косинуса этого угла

$$P_2(t) = 2\langle \cos^2[\varphi_n(t) - \varphi_n(0)] \rangle - 1 = P_1^4(t), \quad (18)$$

определенную ориентацию люминесцирующей или спиновой «продольной» метки в выделенном сегменте.

Начальный наклон  $\ln P_1(t)$  и  $\ln P_2(t)$  вообще не зависит от констант  $K_1$  и  $K_2$  в потенциале (1) (рис. 3).

$$\ln P_1(t) \sim -2D_0 t, \quad t \leq \tau_{\min} = \tau(\pi, \pi) = \xi/16(K_1 + K_2), \quad (19)$$

$$D_0 = \frac{k_B T}{\xi}$$

При больших временах  $t$   $P_1(t)$  (а следовательно, и  $P_2(t)$ ) убывает по степенному закону (рис. 3, прямые  $\gamma_1 - \gamma_3$ )

$$P_1(t) \sim (t^*/t)^{\gamma}, \quad t \geq t^* \approx \xi K_1 / (K_1 + K_2)^2, \\ \gamma = \frac{k_B T}{2\pi\sqrt{K_1 K_2}}, \quad (20)$$

более медленному, чем закон убывания  $P_1(t)$

$$P_1(t) \sim \exp(-\sqrt{t/t_{\Phi}}), \quad t \geq t_{\Phi} = \frac{\pi}{D_0} (K_1/k_B T)^3 \gg 1, \quad (21)$$

характерный для отдельной цепи ( $K_2=0$ ) с коэффициентом вращательной диффузии сегмента цепи  $D_0$  [10] (рис. 3, штриховая линия).

Таким образом, с ростом константы межцепного ориентационного взаимодействия  $K_2$  (уменьшением параметра  $\gamma$ ), а следовательно, с ростом ориентационной упорядоченности в системе происходит существенное сни-

жение внутримолекулярной подвижности (см. изменение времен релаксации  $\tau(\gamma)$  на рис. 3). Этот вывод качественно подтверждается экспериментальными данными, например, по дипольной поляризации и поляризованной люминесценции в гребнеобразных поли-*n*-алкилметакрилатах [13–15]. Взаимодействия и ориентационный порядок боковых групп в этих полимерах в разбавленных растворах можно в первом приближении полагать двумерными. При удлинении боковых цепей в рассматриваемых гребнеобразных полимерах увеличивается степень ориентационного порядка в боковых группах, что в рамках развитой теории качественно отвечает увеличению константы  $K_2$ .

**Уравнения движения для средних проекций сегментов цепи.** Релаксационные уравнения (13) описывают мелкомасштабные движения полимерной цепи, включенной в систему цепей с межцепным ориентационным взаимодействием, так как не учитывают влияние накопления угловых смещений сегментов цепи на коэффициенты тензора подвижности  $T_{n,n}$  для углов ориентации сегментов  $\varphi_n$  (уравнение (14)). Для описания крупномасштабных движений цепи можно выбрать усредненные переменные — средние проекции сегментов цепи  $\xi_n(t) = \langle \cos \varphi_n \rangle$  на выделенное в пространстве направление. Уравнения движения для них в линейном приближении неравновесной термодинамики представляют собой обобщение соответствующих уравнений для отдельной цепи ( $K_2=0$ ) с жесткими кинетическими сегментами [10, 15]

$$\dot{\xi}_n(t) = - \sum_{k,p} T_{n,k} C_{k,p} \xi_p(t), \quad n=(n,m), \quad m=1 \dots N_2, \quad n=1 \dots N_1 \quad (22)$$

Теперь используется тензор подвижности  $\bar{T}$  для самих средних проекций  $\xi_n(t)$ , а не для углов  $\varphi_n$ , справедливый и для более крупномасштабных движений цепи

$$T_{n,k} = \frac{1}{\tau} (2\delta_{n_1, k_1} - \delta_{n_1-1, k_1} - \delta_{n_1+1, k_1}) \delta_{n_2, k_2}, \quad n_2, k_2 = 1 \dots N_2, \quad n_1, k_1 = 1 \dots N_1 \quad (23)$$

В выражении (22)  $C_{k,p}$  — коэффициенты силового тензора, связывающего  $\xi_k$  с силой, действующей на сегмент, расположенный в узле  $p$ . Коэффициенты  $C_{k,p}$  определяются равновесными статистическими свойствами цепей:  $C_{k,p} = k_B T \langle \xi_k \xi_p \rangle_e^{-1}$ , т. е. пропорциональны элементам матрицы, обратной равновесной корреляционной матрице  $\langle \xi_k \xi_p \rangle_e = \frac{1}{2} f(|k_1-p_1|, |k_2-p_2|)$  (см. определение (4)), где  $e$  означает усреднение по равновесному ансамблю систем цепей с эффективной потенциальной энергией взаимодействия (1).

Переход к нормальным координатам для переменных  $\xi$  (средних проекций сегментов) при условии пространственной однородности системы позволяет одновременно диагонализировать обе матрицы  $\bar{T}$  и  $\bar{C}$  и определить времена релаксации  $\tau(\psi_1, \psi_2)$  для каждой нормальной моды

$$\frac{1}{\tau(\psi_1, \psi_2)} = 2 \frac{k_B T}{\zeta} (1 - \cos \psi_1) \frac{N_1 N_2}{\langle |M(\psi_1, \psi_2)|^2 \rangle}, \quad (24)$$

где  $M(\psi_1, \psi_2) = M(\psi) = \sum_n \xi_n \exp(in\psi)$  — проекция вектора «дипольного момента» всей системы цепей. Таким образом, времена релаксации для

различных мод движения системы пропорциональны среднему квадрату флуктуаций данной нормальной моды. В частности, для длинноволновых мод (при  $N_1 \gg 1$  и  $N_2 \gg 1$ )

$$\frac{1}{\tau(\psi_1, \psi_2)} \sim 2 \frac{k_B T}{\zeta} \psi_1^2 \left[ \frac{(p^* \psi_1)^2 + (q^* \psi_2)^2}{4} \right]^{1-\gamma/2} \quad (25)$$

Множитель  $(1 - \cos \psi_1)$  в формуле (24) появляется из-за кинематической связи сегментов в цепь, т. е. отражает «линейную память» цепи. Второй множитель в формулах (24) и (25) учитывает двумерность модели и имеет вид, характерный для частотных спектров анизотропных кристаллических структур [11] ( $p^* \neq q^*$ , так как  $K_1 \neq K_2$  в общем случае, см. уравнение (6)).

При совместном крупномасштабном изгибе участков цепей длиной  $N_1$  ( $\psi_2 = 0$ ,  $\psi_1 \sim 1/N_1 \ll 1$  при  $N_1 \gg 1$ ) время релаксации

$$\tau_{\text{мех}} \equiv \tau(\psi_1 \sim 1/N_1, \psi_2 = 0) \sim (\zeta/k_B T) (p^*)^{\gamma-2} (2N_1)^{4-\gamma} \quad (26)$$

Зависимость  $\tau_{\text{мех}}(N_1)$ , т. е. от числа жестких сегментов в цепи  $N_1$ , отличается от зависимости

$$\tau_{\text{мех}}|_{K_2=0} \equiv \tau(\psi_1 \sim 1/N_1) \sim (\zeta/k_B T) N_1^2 \sim \left( \frac{\zeta_{\text{оф}}}{2k_B T} \right) \langle h_{N_1}^2 \rangle \quad (27)$$

для времени «механической» релаксации  $\tau_{\text{мех}}$  для изолированной цепи ( $K_2 = 0$ ), где  $\zeta_{\text{оф}} = \zeta N_1$  — суммарный коэффициент вязкого трения всей цепи. В частности, при  $\gamma \rightarrow 0$   $\tau_{\text{мех}} \sim (\zeta/k_B T) N_1^4$  имеет зависимость от  $N_1$ , характерную для упругих колебаний жесткого стержня.

В приближении «средних проекций» временная корреляционная функция для косинуса угла поворота выделенного сегмента цепи (17) для достаточно больших времен также убывает по степенному закону, однако с другим показателем степени

$$P_1(t) = \frac{1}{N_1 N_2} \sum_{\psi} \sum_{\mathbf{n}} f(\mathbf{n}) e^{i \mathbf{n} \cdot \psi} \exp \left[ -\frac{t}{\tau(\psi)} \right] \sim (1/t)^{\gamma/(4-\gamma)} \quad (28)$$

Трехмерный вариант модели, а также статистические и динамические закономерности ориентационного упорядочения в двумерных и трехмерных полимерных системах на более крупномасштабном уровне (уровне гауссовых субцепей) будут рассмотрены в дальнейшем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. De Gennes P. G. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 2, p. 572; Де Жен П. Идеи скейлинга в полимерной физике/Пер. с англ. под ред. Лифшица И. М. М.: Мир, 1982.
2. Бороховский В. А., Гаспарян К. А., Мирзоев Р. Г., Баранов В. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2405.
3. Ельяшевич Г. К., Френкель С. Я. В кн.: Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М.: Химия, 1980, с. 18.
4. Боголюбов Н. Н. (мл.), Садовников Б. И. Некоторые вопросы статистической механики. М.: Высшая школа, 1975, с. 271, 313.
5. Березинский В. Л. Ж. эксперим. и теор. физ., 1970, т. 59, № 3(9), с. 907.
6. Kosterlitz J. M., Thouless D. J. J. Phys. C, 1973, v. 6, № 7, p. 1181.
7. Zittartz J. Z. Phys. B., 1976, B. 23, № 1, S. 55, 63.
8. Де Жен П. Физика жидкых кристаллов/Пер. с англ. под ред. Сонина А. С. М.: Мир, 1977, с. 76, 131.
9. Onsager L. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1949, v. 51, № 4, p. 627.

10. Готлиб Ю. Я. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1970, с. 17, 71, 347.
11. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. 3-е изд. М.: Наука, 1976, т. 5, ч. 1, с. 431, 465, 475.
12. Готлиб Ю. Я. В кн.: Релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бартенева Г. М., Зеленева Ю. В. Л.: Химия, 1972, с. 71.
13. Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, с. 586.
14. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П., Платэ Н. А., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2106.
15. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980, с. 152.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16.IV.1983

**• ORIENTATIONAL ORDER AND RELAXATION TIMES  
FOR TWO-DIMENSIONAL MODELS OF POLYMER SYSTEMS;  
WITH INTERCHAIN INTERACTION**

***Maximov A. V., Gotlib Yu. Ya., Baranov V. G.***

**Summary**

The statistical and relaxation properties of dynamical models for the two-dimensional system consisting of orientational-ordered chains have been studied. The kinetic unit of a chain is a rigid segment smaller, than the statistical chain segment. Several types of dependences of mean-square dimensions of a large, but finite part of a chain included in an ordered matrix on the number of segments are possible. These types depend on the ratio of the energy of thermal motion to the geometric mean of energies characterizing the chain flexibility and interchain orientational interaction. Relaxation times for various modes of motion of the entire system of chains are proportional to the mean-square fluctuation of the given normal mode.