

УДК 541.64 : 539.199

**ЛОКАЛЬНЫЕ И КООПЕРАТИВНЫЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА ПРОТЯЖЕННЫХ ТРЕХМЕРНЫХ ОРИЕНТАЦИОННО
УПОРЯДОЧЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ
(МОДЕЛЬ ПЛАНАРНЫХ ЦЕПЕЙ)**

Максимов А. В., Готлиб Ю. Я.

Для трехмерной модели планарных цепей с дальним ориентационным порядком рассчитаны характерные релаксационные функции, определяющие средний косинус и средний квадрат косинуса угла поворота выделенного сегмента цепи соответственно. Времена локальных движений уменьшаются с ростом порядка. Для крупномасштабных движений цепей выделено два релаксационных спектра $\tau_{\perp}(\psi)$ и $\tau_{\parallel}(\psi)$ — для процессов поперечной и продольной (по отношению к оси порядка) релаксации. При больших степенях упорядоченности $\tau_{\parallel}(\psi)$ и $\tau_{\perp}(\psi)$ уменьшаются с ростом дальнего ориентационного порядка, а отношения $\beta(\psi) = -\tau_{\parallel}(\psi)/\tau_{\perp}(\psi) < 1$ и падает с увеличением масштаба движений цепей, ростом бокового ориентационного взаимодействия и жесткости цепей.

Возникновение ориентационного порядка (в боковых цепях гребнеобразных полимеров или в цепях с мезогенными группами в основной цепи) находит отражение и в характере релаксационного поведения цепи, включенной в трехмерную упорядоченную полимерную матрицу. В данной работе на модели планарных цепей, предложенной в работе [1], будут рассмотрены локальные и кооперативные релаксационные свойства протяженных трехмерных ориентационно упорядоченных полимерных систем. В планарной цепи [1] изгиб цепи предполагается сильно анизотропным (как, например, для цепей ленточной или лестничной структуры), так что можно выделить плоскость, в которой жесткость цепи на изгиб меньше, чем в нормальном к ней направлении.

Для разных пространственных и временных масштабов релаксационных процессов, в том числе и для рассматриваемых в данной работе, существуют два приближения динамических уравнений, которые ранее применяли для анализа релаксационного поведения одномерных (линейных) [2] и двумерных [3] полимерных систем. В приближении локальных движений, применимом для описания сравнительно быстрых мелкомасштабных локальных процессов с малым изгиблом цепей (ЯМР, ЭПР, рассеяние света и др.), коэффициенты тензора подвижности и эффективного потенциала взаимодействия цепей зависят от их мгновенной локальной конформации (углов ориентации сегментов цепей). Соответствующие уравнения движения учитывают накопление угловых смещений сегментов цепей, но неприменимы для описания слишком крупномасштабных деформаций цепей.

Приближение средних проекций позволяет рассмотреть динамику цепи уже за времена, большие времени установления равновесия на масштабах одного сегмента. Для описания крупномасштабных и медленных изгиблых движений цепи используют осредненные уравнения с усредненными тензорами подвижности и силовых коэффициентов, учитывающими деформации больших участков цепи.

Локальная подвижность. Релаксационные уравнения для углов ориентации сегментов цепей ϕ_n при линеаризованном тензоре подвижности \bar{T}

были выведены в работе [2]

$$\phi_n + \sum_m T_{n,m} \partial V_{\phi} / \partial \phi_m = 0, \quad \begin{array}{l} n=(n_1, n_2, n_3) \\ m=(m_1, m_2, m_3), \end{array} \quad (1)$$

где $n_1, m_1=1, \dots, N_1; n_2, m_2=1, \dots, N_2; n_3, m_3=1, \dots, N_3$.

В приближении локальных движений коэффициенты тензора $T_{n,m}$ не зависят от масштаба движения цепи и равны

$$T_{n,m} = (1/\zeta) (2\delta_{n_1, m_1} - \delta_{n_1-1, m_1} - \delta_{n_1+1, m_1}) \delta_{n_2, m_2} \delta_{n_3, m_3} \quad (2)$$

В уравнениях (1) V_{ϕ} — эффективная потенциальная энергия взаимодействия сегментов планарных цепей (формула (2) в работе [1]), а ζ — локальный коэффициент вязкого трения, который не зависит от ориентационных взаимодействий [3].

Решение уравнений (1) имеется в виде набора релаксационных нормальных мод $\Phi(\psi)$ с компонентами волнового вектора $\psi_1 (0 \leq \psi_1 \leq \pi)$, $\psi_2 (0 \leq \psi_2 \leq \pi)$ и $\psi_3 (0 \leq \psi_3 \leq \pi)$ для координат ϕ_n [2, 3]

$$\phi_n(t) = \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \sum_{\Psi} \Phi(\Psi) e^{in\Psi} \exp[-t/\tau(\Psi)] \quad (3)$$

В приближении локальных движений времена релаксации $\tau(\psi) = \tau(\psi_1, \psi_2, \psi_3)$, определяемые формулой

$$\frac{1}{\tau(\psi)} = \frac{4}{\zeta} (1 - \cos \psi_1) [K_1(1 - \cos \psi_1) + K_2(1 - \cos \psi_2) + K_2(1 - \cos \psi_3)], \quad (4)$$

совпадают с временами релаксации, полученными в работе [4] для попечевых (относительно оси порядка — директора [5]) флуктуаций ориентации сегментов трехмерной системы цепей вблизи состояния полного ориентационного порядка. Объяснение этого результата будет дано ниже на основе рассматриваемой модели [1].

Из решения диффузионного уравнения для системы (1) находят временные зависимости для функций локальной релаксации $P_1(t)$ и $P_2(t)$ (среднего косинуса и среднего квадрата косинуса угла поворота выделенного жесткого сегмента цепи соответственно). Величина

$$P_1(t) \equiv \langle \cos [\phi_n(t) - \phi_n(0)] \rangle = \exp \{-\langle [\phi_n(t) - \phi_n(0)]^2 \rangle / 2\} = \\ = \exp \left\{ -\frac{k_B T}{2N_1 N_2 N_3} \sum_{\Psi} \frac{1 - \exp[-t/\tau(\psi_1, \psi_2, \psi_3)]}{K_1(1 - \cos \psi_1) + K_2(1 - \cos \psi_2) + K_2(1 - \cos \psi_3)} \right\} \quad (5)$$

определяет в методе диэлектрической релаксации [2] ориентацию диполя, жестко связанного с сегментом, а функцией

$$P_2(t) = 2 \langle \cos^2 [\phi_n(t) - \phi_n(0)] \rangle - 1$$

характеризуются изменения ориентации люминесцирующей или спиновой продольной метки в выделенном сегменте цепи в соответствующих экспериментальных методах (поляризованной люминесценции, ЭПР или ЯМР).

Эффекты связи сегментов в цепи и наличие трехмерной межцепенной упорядоченности начинают проявляться при больших временах $t > \tau_3$ (рис. 1). Функция $P_1(t)$ асимптотически стремится к конечному постоянному значению (рис. 1, кривые β , β') по закону

$$P_1(t) \approx \exp\{-\Delta + O(1/t)^n\}, \quad t \geq \tau_3 \approx \frac{\zeta K_1}{(K_1 + 2K_2)^2} \quad (6)$$

Зависимость (6) отличается от степенного закона убывания $P_1(t)$, найденного в работе [3] для двумерной модели (рис. 1, кривая 2). Напомним, что для изолированной персистентной цепи в том же приближении локальных движений для движений с масштабами, сравнимыми с длиной жесткого

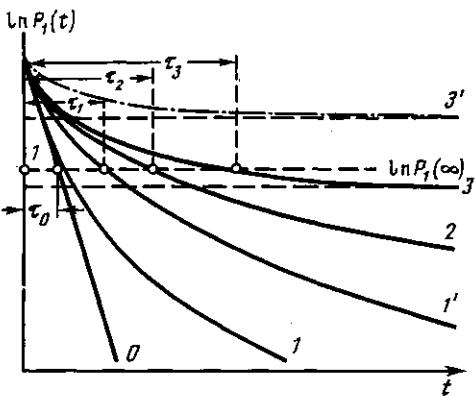


Рис. 1. Ориентационная релаксация элемента цепи в различных упорядоченных системах: 1 – линейная (1d) (свободносоединененная цепь); 1' – линейная (1d) (цепь с жесткостью на изгиб) [2]; 2 – двумерная (2d) [3]; 3, 3' – трехмерные (3d) с различной степенью дальнего порядка ($S < S'$). $\tau_0 = \frac{1}{2} D_0 l^2$ – время вращательной диффузии отдельного жесткого сегмента длиной l (кривая 0); $\tau_1 = \tau_0 (A/l)^3$ – время вращательной диффузии отдельного статистического сегмента длиной A ; τ_2 – время установления локального равновесия в ориентационно-упорядоченной 2d-системе; τ_3 – время установления дальнего порядка в 3d-системе

то сегмента, $P_i(t) \sim \exp[-\sqrt[4]{t/\tau_1}]$, а при больших временах в приближении средних проекций $P_i(t) \sim 1/\sqrt[4]{t}$ [2] (рис. 1, кривая 1').

Величина $P_2(t)$ для данной динамической модели имеет вид [3]

$$P_2(t) \simeq P_1^4(t) \quad (7)$$

Таким образом, данная теория предсказывает, что временная зависимость функций локальной релаксации $P_1(t)$ (рис. 1) или $P_2(t)$ (например, из данных поляризованной люминесценции или дипольной поляризации) чувствительна к типу порядка (одно-, двух- или трехмерному) и степени упорядоченности в полимерной системе.

Существование ненулевого предела $\exp(-\Delta) = \sqrt[4]{S}$ (ниже дано определение Δ в формуле (11)) у функции $P_1(t)$ в уравнении (6) при $t \rightarrow \infty$ отвечает конечному параметру дальнего порядка S в модели [1] и вследствие этого конечной величине флюктуаций угла ориентации выделенного сегмента цепи [6]. При достаточно больших временах сегменты цепей не разупорядочиваются полностью.

Начальные локальные времена релаксации определяются по начально-му наклону нормированных временных функций $\bar{P}_i(t) = [P_i(t) - P_i(\infty)] / [P_i(0) - P_i(\infty)]$, $i=1, 2$ [4]. Как и в работе [4], рост взаимной боковой упорядоченности за счет увеличения межцепочного ориентационного взаимодействия и жесткости цепей приводит к уменьшению локальных времен релаксации $\bar{\tau}_i = ([d\bar{P}_i/dt]_{t=0})^{-1}$ в отличие от соответствующих начальных времен для одномерных и двумерных систем, не зависящих от степени порядка в системе [2, 3].

Кинетические уравнения для средних проекций сегментов цепей. Времена релаксации для кооперативных движений. Для описания сравнительно крупномасштабных движений цепей в соответствии с методом, развитым в работе [2], в качестве динамических переменных нужно выбрать не сами углы ориентации φ_a сегментов цепей относительно оси порядка – директора, а усредненные переменные – средние проекции сегментов цепей на направление директора $\xi_a^{(1)} = \langle \cos \varphi_a \rangle$ и направление, перпендикулярное ему $\xi_a^{(2)} = \langle \sin \varphi_a \rangle$.

При построении динамических уравнений для средних проекций сегментов цепей на выделенное в плоскости направление – направление преимущественной ориентации осей цепей (директора) – можно применять метод, развитый в работах [7, 8]. В качестве динамических переменных выбира-

раются не сами средние проекции сегментов, а отклонения средних проекций от их равновесных значений $\delta\xi_n^{(\parallel)} = \langle \cos \varphi_n \rangle - \langle \cos \varphi_n \rangle_e$ и $\delta\xi_n^{(\perp)} = \langle \sin \varphi_n \rangle - \langle \sin \varphi_n \rangle_e$. Равновесные средние $\{\xi_n^{(\parallel)}\}_e = \langle \cos \varphi_n \rangle_e$ и $\{\xi_n^{(\perp)}\}_e = \langle \sin \varphi_n \rangle_e$ были вычислены на основе теоремы [9] усреднения тригонометрических функций по гауссову равновесному распределению $\rho_e \sim \exp[-V_{\text{eff}}/k_B T]$, где V_{eff} определена в работе [1]. Тогда $\langle \sin \varphi_n \rangle_e = \text{Im} \exp[-\langle \varphi_n^2 \rangle_e / 2] = 0$, $\langle \cos \varphi_n \rangle_e = \text{Re} \exp[-\langle \varphi_n^2 \rangle_e / 2] \neq 0$ из-за наличия в трехмерной системе [1] дальнего ориентационного порядка.

Уравнения движения для переменных $\delta\xi_n^{(\parallel)}$ и $\delta\xi_n^{(\perp)}$ имеют следующий вид [7, 8]

$$\frac{d}{dt} \delta\xi_n^{(\alpha)} = - \sum_{m,s} T_{n,m} C_{m,s}^{(\alpha)} \delta\xi_s^{(\alpha)}, \quad \alpha = \parallel, \perp \quad (8)$$

В отличие от изотропного случая (например, двумерной системы цепей [3]) тензор силовых коэффициентов C оказывается в общем случае различным для проекций $\xi^{(\parallel)}$ и $\xi^{(\perp)}$. В трехмерной модели возникает анизотропия релаксационных свойств цепи [4], т. е. следует говорить о продольной (для $\xi^{(\parallel)}$) и поперечной (для $\xi^{(\perp)}$) релаксации. Элементы тензора $C_{m,s}^{(\alpha)}$ определяются только равновесными свойствами системы

$$C_{m,s}^{(\alpha)} = k_B T [B^{-1}]_{m,s}^{(\alpha)}, \quad \alpha = \parallel, \perp \quad (9)$$

$$B_{m,s}^{(\alpha)} = \begin{cases} \langle \cos \varphi_m \cos \varphi_s \rangle_e - \langle \cos \varphi_m \rangle_e^2 = 2 \exp[-\Delta] \text{sh}^2[\Delta(m-s)/2], & \alpha = \parallel \\ \langle \sin \varphi_m \sin \varphi_s \rangle_e = 2 \exp[-\Delta] \text{sh}[\Delta(m-s)], & \alpha = \perp \end{cases} \quad (10)$$

$$\Delta(p) = (1/a_2) I(p), \quad a_2 = 2K_2/k_B T, \quad \Delta = \Delta(0) = \Delta(0, 0, 0), \quad (11)$$

а величина $I(p)$ определяется трехкратным интегралом

$$I(p) = I(p_1, p_2, p_3) = \frac{1}{\pi^3} \int \int \int \frac{\cos p_1 \psi_1 \cos p_2 \psi_2 \cos p_3 \psi_3 d\psi}{2 + \delta - \cos \psi_2 - \cos \psi_3 - \delta \cos \psi_1}, \quad \delta = \frac{K_1}{K_2}$$

Коэффициенты тензора подвижности $T_{n,m}$ в уравнениях (8) теперь уже для переменных $\{\delta\xi_n^{(\alpha)}\}$ для континуального описания внутрицепного движения [7, 8] одни и те же для продольных ($\alpha = \parallel$) и поперечных ($\alpha = \perp$) крупномасштабных релаксационных процессов и имеют вид (2).

Решение уравнений (8) также представляется в виде формул (3) – набора нормальных релаксационных мод для координат $\delta\xi_n^{(\alpha)}$

$$\delta\xi_n^{(\alpha)} = \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \sum_{\Psi} Q_{\Psi}^{(\alpha)} e^{i n \Psi} \exp[-t/\tau_{\alpha}(\Psi)]; \quad \alpha = \parallel, \perp \quad (12)$$

Времена релаксации $\tau_{\alpha}(\Psi)$ выражаются через произведения собственных значений соответствующих матриц \bar{T} и $\bar{C}^{(\alpha)}$ в уравнениях (8)

$$\frac{1}{\tau_{\alpha}(\Psi)} = \lambda_T(\Psi) \lambda_{C^{(\alpha)}}(\Psi) = 2(1 - \cos \psi_1) \cdot \frac{k_B T}{\zeta \lambda_{B^{(\alpha)}}(\Psi)} \quad (13)$$

Поскольку времена крупномасштабных (кооперативных) мод движения определяются в основном статистическими корреляциями дальнего порядка [9], при вычислении собственных чисел $\lambda_{B^{(\alpha)}}(\Psi)$ в формуле (13) можно пользоваться асимптотическим поведением элементов матриц $B_{m,s}^{(\alpha)}$. В результате получим

$$\begin{aligned} \tau_{\perp}(\Psi) &\simeq \sqrt{S} \tau(\Psi) \simeq \\ &\simeq \frac{1}{\zeta e^{-\Delta} \frac{1}{K_1(1 - \cos \psi_1) + K_2(1 - \cos \psi_2) + K_3(1 - \cos \psi_3)} \simeq} \\ &\simeq \zeta e^{-\Delta} / K_1 \psi_1^2 [\psi_1^2 + \epsilon (\psi_2^2 + \psi_3^2)], \quad |\psi| < 1, \quad K_i \neq 0 \end{aligned} \quad (14)$$

$$\tau_{\parallel}(\psi) \simeq \zeta e^{-\Delta} k_B T / K_1 K_2 \psi_1^2 \sqrt{\psi_1^2 + \varepsilon (\psi_2^2 + \psi_3^2)}, \quad |\psi| < 1, \quad K_i \neq 0 \quad (15)$$

$$\beta(\psi) = \frac{\tau_{\parallel}(\psi)}{\tau_{\perp}(\psi)} \simeq \frac{\sqrt{\psi_1^2 + \varepsilon (\psi_2^2 + \psi_3^2)}}{a_2}, \quad \varepsilon = \frac{K_2}{K_1}, \quad a_2 = \frac{2K_2}{k_B T}, \quad (16)$$

где $S = \exp[-2\Delta]$ — параметр дальнего порядка [1].

Схематическое поведение (независимо от масштаба движения цепей ψ) времен τ_{\perp} и τ_{\parallel} при изменении параметра порядка S изображено на рис. 2. Наличие дальнего ориентационного порядка цепей, т. е. возможность существования выделенного направления упорядочения цепей, в трехмерной системе [1] меняет характер зависимости времен релаксации крупномасштабных движений цепи от ее жесткости и величины межцепных ориентационных взаимодействий на обратный по сравнению с соответствующей двумерной моделью [3]. В двумерной системе цепей времена кооперативных движений являются также временами рандомизации системы, которые с ростом порядка, естественно, должны увеличиваться. В трехмерной системе вследствие дальнего порядка [1] рандомизации не происходит или, другими словами, время рандомизации стремится к бесконечности. Времена же установления равновесия $\tau_{\parallel}(\psi)$ и $\tau_{\perp}(\psi)$ (при $|\psi| < 1$) уменьшаются с увеличением порядка за счет роста кооперативности в системе, обусловленной этим порядком.

Времена поперечных (по отношению к оси директора) крупномасштабных движений ($|\psi| < 1$) $\tau_{\perp}(\psi)$ меньше или совпадают с временами релаксации $\tau(\psi)$, вычисленными выше (формула (4)) в приближении локальных движений (на рис. 2 последние показаны штрихпунктирной кривой). Они совпадают друг с другом лишь для цепочки с большой жесткостью (K_1) или при наличии достаточно сильного межцепного взаимодействия (константа K_2 велика). При этих условиях параметр дальнего ориентационного порядка S близок к единице (величина Δ в показателе экспоненты в формуле (14) становится пренебрежительно малой), и $\tau_{\perp}(\psi) \approx \tau(\psi)$.

Полученный результат в рамках данной микроскопической модели можно объяснить тем, что при большой упорядоченности в системе ($S \sim 1$) происходит спрямление, разворачивание цепей и отсутствует накопление угловых смещений сегментов цепей. Поэтому приближение линеаризованного тензора подвижности (2) для углов φ_n или для переменных $\delta\varphi_n^{(\alpha)}$ становится асимптотически точным. Доказательством этого служит совпадение времен $\tau_{\perp}(\psi)$ с соответствующими временами, рассчитанными в работе [4], при больших степенях порядка.

При малой упорядоченности в системе наиболее вероятная конформация цепи значительно отличается от полностью распрямленной, приближение локальных движений становится неточным при описании крупномасштабных движений и дает завышенные значения времен релаксации по сравнению с приближением средних проекций, как и для отдельной цепи [2] (рис. 2). Однако и сама статистическая модель [1], которая используется в данной работе, вообще говоря, неприменима в этой области значений параметра порядка.

Данные динамические модели по статистическим свойствам соответствуют низкотемпературному разложению для классического аналога модели Гейзенберга [1, 4]. Рассматриваемые модели достаточно точно и самосогласованно описывают процессы продольной и поперечной релаксации лишь для полимерных систем с достаточно большой степенью упорядоченности (при наличии уже сформировавшегося дальнего порядка). При малых степенях порядка следует рассматривать более точное, чем гармоническое [1], приближение для эффективного потенциала взаимодействия цепей или использовать точное решение модели Гейзенберга.

Отношение $\beta(\psi) = \tau_{\parallel}(\psi) / \tau_{\perp}(\psi)$, характеризующее анизотропию крупномасштабных (при $|\psi| < 1$) релаксационных свойств цепи относительно оси директора (16), при больших степенях порядка S всегда меньше единицы.

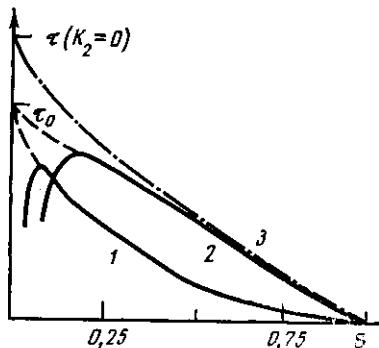


Рис. 2

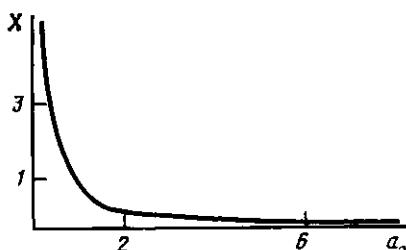


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость продольных $\tau_{||}(\psi)$ (1) и поперечных $\tau_{\perp}(\psi)$ (2) времен релаксации от параметра дальнего порядка S для заданного масштаба движений цепей $|\psi| < 1$. $\beta = \tau(\psi)$ – времена релаксации, рассчитанные из линеаризованных уравнений для углов ϕ_i ; $\tau_0(\psi)$ – время релаксации отдельной цепи ($K_2=0$) с той же жесткостью

Рис. 3. Зависимость величины $X = \beta(\psi)/\sqrt{\psi_1^2 + \epsilon(\psi_2^2 + \psi_3^2)}$ от параметра межцепного взаимодействия $a_2 = 2K_2/K_B T$, где $\beta(\psi) = \tau_{||}(\psi)/\tau_{\perp}(\psi)$ – отношение, характеризующее анизотропию крупномасштабных (при $|\psi| < 1$) релаксационных свойств; $\epsilon = K_2/K_1$.

ницы, и тем меньше, чем больше масштаб движения цепей в системе (они отличаются дисперсионным множителем $\sqrt{\psi_1^2 + \epsilon(\psi_2^2 + \psi_3^2)}$). Величина $\beta(\psi)$ уменьшается с ростом величины бокового ориентационного взаимодействия (рис. 3) и жесткости цепи независимо от масштаба движения (волнового вектора ψ) в этой области релаксационного спектра. Это значит, что чем больше ориентационный порядок в системе, тем больше (и предпочтительней) ориентационная подвижность цепи в проекции на направление директора по сравнению с подвижностью в других направлениях. Подобный вывод, но для трансляционной подвижности, был получен в работе [4].

Так, например, при совместных изгибах достаточно длинных участков цепей из N сегментов (с масштабами движений, соответствующими значениям $\psi_1 = \pi/N$, $\psi_2 = \psi_3 = 0$), времена релаксации $\tau_{||}$ оказываются пропорциональными N^3 , а времена $\tau_{\perp} \sim N^4$, т. е. значительно больше $\tau_{||}$ при $N \gg 1$ (ср. с зависимостью $N^{4-\gamma}$ для цепи в двумерной модели ($0 \leq \gamma \leq 2$) [3] и N^2 – для изолированной персистентной модели гауссовых субцепей [2], где нет анизотропии подвижности).

Показатель степени в зависимости времен $\tau_{||}$ и τ_{\perp} от N для таких кооперативных изгибных движений получился того же порядка или больше, чем у времени рептации (или времени полного обновления трубки [10]) $\tau_r \sim N^3$. Однако, как было отмечено выше, при крупномасштабных движениях времена $\tau_{||}$ и τ_{\perp} уменьшаются с ростом параметра дальнего ориентационного порядка S и поэтому могут быть меньше времени рептации τ_r при достаточно больших степенях порядка. Поэтому, согласно данной теории, существует интервал времен $0 < t < \tau_r$, при которых возможно рассмотрение изгибных, ориентационных движений в чистом виде, т. е. без учета рептации.

Таким образом, рассмотрены некоторые локальные и крупномасштабные релаксационные свойства цепи, возникающие за счет кооперативных изгибных движений в упорядоченной системе взаимодействующих полимерных цепей. В данной динамической модели пока не рассматриваются поступательные степени свободы сегментов цепей или конформационные перегруппировки, при которых выделенный участок цепи совершает резкую переориентацию по отношению к оси порядка в месте расположения этого участка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Максимов А. В., Готлиб Ю. Я. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1411.
2. Готлиб Ю. Я. // Релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бартенева Г. М., Зеленева Ю. В. Л., 1972. С. 263.
3. Максимов А. В., Готлиб Ю. Я., Баранов В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2521.
4. Готлиб Ю. Я., Максимов А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 822.
5. Де Жен П. // Физика жидкых кристаллов. М., 1977. С. 20.
6. Березинский В. А. // Журн. эксперим. и техн. физики. 1970. Т. 59. № 9. С. 907.
7. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 10. С. 2296.
8. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 77.
9. Ландау Л. Д., Либшиц Е. М. // Статистическая физика. Ч. 1. 3-е изд. М., 1976. С. 369.
10. Edwards S. F., Grant J. W. // J. Phys. A. 1973. V. 6. № 8. P. 1169.

Череповецкий государственный
педагогический институт
им. А. В. Луначарского

Поступила в редакцию
14.XI.1987

LOCAL AND COOPERATIVE RELAXATIONAL PROPERTIES OF LONG THREE-DIMENSIONAL ORIENTATION-ORDERED POLYMER SYSTEMS (PLANAR CHAINS MODEL)

Maksimov A. V., Gotlib Yu. Ya.

S u m m a r y

For the three-dimensional model of planar chains with far orientational order the characteristic relaxational functions determining the average cosine and average square of the turn angle cosine of a given chain segment have been calculated. The times of local motions decrease with increase of the order. For the large-scale motions of chains two relaxational spectra are determined — $\tau_{\perp}(\psi)$ and $\tau_{\parallel}(\psi)$ — for lateral and longitudinal (towards the order axis) relaxation processes. For high degrees of ordering $\tau_{\perp}(\psi)$ and $\tau_{\parallel}(\psi)$ decrease with increase of the far orientational order, while $\beta(\psi) = \tau_{\parallel}(\psi)/\tau_{\perp}(\psi) < 1$ and decreases with increase of the chains motions scale, side orientational interaction and chains rigidity.