

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. Ю. Я. Готлиб, Г. А. Медведев, С. В. Фридрих

**ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ГЕТЕРОГЕННЫХ
СВОБОДНОСОЧЛЕНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ
В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ**

Рассмотрена динамическая модель гетерогенной полимерной цепи, состоящей из мезогенных элементов и немезогенных развязок и находящейся в квадрупольном поле или в ЖК-состоянии. Учтено тормозящее воздействие упорядочивающего поля на движения мезогенных групп. Установлено расщепление релаксационного спектра по сравнению с изотропной системой, появление нескольких ветвей релаксационного спектра. Получена зависимость времен релаксации для разных ветвей и нормальных мод от степени порядка.

В последние годы наряду с детальными экспериментальными исследованиями молекулярной подвижности в гребнеобразных полимерах (с мезогенными группами в боковых цепях) в ЖК-состоянии с помощью методов диэлектрической релаксации и ЯМР [1–6] интенсивно изучают подвижность полимеров в ЖК-состоянии с мезогенными группами в основной цепи [7, 8]. Макромолекулы таких полимеров в большинстве случаев представляют собой гетерогенные цепи, состоящие из чередующихся жестких мезогенных групп и гибких алифатических или оксиэтиленовых развязок — спейсеров.

Методом ЯМР проводили исследования молекулярной подвижности линейных полимеров, образующих мезофазу за счет взаимодействия фрагментов основной цепи, не содержащих «специальных» мезогенных групп (например, полидиэтилсилоxан) [9–11]. В подобных случаях низкомолекулярные аналоги звеньев таких цепей вообще не являются мезогенными.

Подходы к пониманию и теоретическому описанию таких систем требуют использования достаточно простых динамических моделей гетерогенных полимерных цепей, учитывающих основные специфические черты реальных макромолекул.

Поведение и свойства макромолекул мезогенного полимера в упорядоченной ориентированной фазе, как известно, могут быть описаны с помощью введения самосогласованного молекулярного поля. Подобный подход в модельной теории вращательного движения низкомолекулярного нематического жидкого кристалла был проведен Майером и Заупе [12]. Тормозящее действие внутреннего локального (молекулярного) поля на движения, происходящие с переориентацией длинных осей молекул по отношению к направлению поля, было учтено через введение дополнительного потенциального барьера, зависящего от степени порядка.

Подход Майера и Заупе впервые использовали для исследования конформационных свойств цепных макромолекул в ЖК-состоянии, состоящих из жестких элементов, Русаков и Шлиомис [13]. В работах [14, 15] в приближении Майера — Заупе рассмотрена ориентация во внешних по-

лих и в ЖК-состоянии модели однородной цепи с фиксированной среднеквадратичной длиной сегментов, а модельная теория динамических свойств однородных мезогенных цепей развита авторами в [15–17].

В настоящей работе предложена простая динамическая модель гетерогенной полимерной цепи во внешнем квадрупольном поле или в ЖК-состоянии, являющая обобщением динамической модели однородной цепи, рассмотренной в работах [15–17] и модели гетерогенной цепи в отсутствие поля [18]. Пока мы ограничиваемся рассмотрением макромолекул, у которых мезогены и развязки обладают в отсутствие поля близкими гидродинамическими свойствами, т. е. в отсутствие поля такие макромолекулы являются однородными.

Модельная макромолекула представляет собой цепочку из чередующихся свободносочлененных «мезогенных групп» с фиксированной средней длиной, взаимодействующих с полем, и не взаимодействующих с полем квазиупругих развязок. Центры вязкого сопротивления расположены в узлах цепи. Два соседних элемента, моделирующих мезоген и развязку, образуют повторяющуюся единицу полимерной цепи в ЖК-состоянии.

Эффективный потенциал цепи в отсутствие внешнего или молекулярного поля имеет вид

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{K_a}{2} (u_{2i-1}^2 + v_{2i-1}^2 + w_{2i-1}^2) + \frac{\tilde{K}}{2} (u_{2i}^2 + v_{2i}^2 + w_{2i}^2) \right\}, \quad (1)$$

где u_i , v_i , w_i – декартовы проекции вектора сегмента цепи $\mathbf{b}_i = \mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i$ (\mathbf{r}_i – радиус-вектор i -го узла цепи), K_a , \tilde{K} – коэффициенты жесткости мезогенов и спайсеров соответственно. Выражения для среднеквадратичных длин мезогена и спайсера имеют вид

$$\begin{aligned} l^2 &= \langle (\mathbf{b}_{2i-1})^2 \rangle = \langle u_{2i-1}^2 \rangle + \langle v_{2i-1}^2 \rangle + \langle w_{2i-1}^2 \rangle = \frac{3k_B T}{K_a} \\ l^2 &= \langle (\mathbf{b}_{2i})^2 \rangle = \langle u_{2i}^2 \rangle + \langle v_{2i}^2 \rangle + \langle w_{2i}^2 \rangle = \frac{3k_B T}{\tilde{K}}, \end{aligned} \quad (2)$$

где угловые скобки означают усреднение по равновесному ансамблю. В рассматриваемом случае $l^2 = \bar{l}^2$.

Предполагается, что взаимодействие мезогенных элементов приводит к возникновению эффективного молекулярного поля, величина которого пропорциональна среднему параметру порядка S . Молекулярное поле имеет квадрупольную симметрию, а отдельный мезоген в поле обладает энергией

$$U_i = -\frac{\alpha S}{2} s_i, \quad (3)$$

Здесь α – константа молекулярного поля, S – параметр порядка системы, $s_i = \frac{3}{2} \left(\cos^2 \theta_i - \frac{1}{3} \right)$, θ_i – угол между сегментом и направлением ориентирующего поля. Соответственно потенциальная энергия всей цепи в упорядочивающем поле имеет вид

$$H = H_0 + H_{\text{ориент}}, \quad (4)$$

где

$$H_{\text{ориент}} = \frac{\alpha S}{2} \sum_{i=1}^N s_i.$$

Используя условие самосогласования для молекулярного поля, по аналогии с работами [15–17] получаем связь параметра порядка с α

$$\frac{\alpha S}{k_B T} = \frac{3S}{(1-S)(1+2S)} \quad (5)$$

и зависимость коэффициентов жесткости мезогена в направлениях, параллельном K_1 и перпендикулярном K ориентирующему полю, от S

$$K_1 = \frac{K_0}{1+2S}, \quad K = \frac{K_0}{1-S} \quad (5)$$

Каждому значению поля отвечает определенная степень порядка в системе, что позволяет в дальнейшем использовать в наших выражениях как параметр молекулярного поля α , так и параметр порядка S .

Диссипативная функция элемента цепи. Подвижность отдельного элемента цепи в отсутствие поля характеризуется двумя коэффициентами диффузии – вращательной D_r и поступательной D_t [19]. Коэффициент D_r связан соотношением $D_r = 1/2\tau_r$ со временем вращательной диффузии τ_r , а D_t соотношением $D_t = l^2/6\tau_0$ с характерным временем трансляционной диффузии τ_0 , за которое отдельный элемент, участвуя в броуновском движении, смещается на расстояние порядка его среднеквадратичной длины. Отношение D_r/D_t определяется гидродинамическими свойствами и формой элемента. Для жесткой гантели $D_r/D_t = 4/l^2$.

Воспользуемся выражением для диссипативной функции отдельного элемента, предложенным в работе [15]

$$R_j = \frac{1}{4} R_1 (\dot{r}_{2j-1}^2 + \dot{r}_{2j}^2) + \frac{1}{2} R_2 (\dot{r}_{2j-1} \cdot \dot{r}_{2j}), \quad (7)$$

где r_{2j-1} , r_{2j} – координаты концов элемента; R_1 , R_2 – коэффициенты диссипативной функции.

Наличие двух независимых коэффициентов R_1 и R_2 позволяет установить отношение D_r/D_t , зависящее от гидродинамических свойств и геометрии элемента цепи [19].

При наличии поля в реальной системе возникает анизотропия как ориентационной, так и трансляционной диффузии. В настоящей работе, где рассмотрены в основном ориентационные релаксационные свойства, учитывали лишь анизотропию ориентационной релаксации. Анизотропия поступательных свойств будет исследована в дальнейшем. В рассмотренном приближении коэффициенты трансляционной диффузии элемента, моделирующего мезоген, в направлениях вдоль и поперек оси симметрии поля предполагаются одинаковыми и не зависящими от поля. Диссипативная функция элемента цепи, моделирующего мезоген, при наличии поля имеет более сложный по сравнению с однородной цепью вид

$$R_j^{\text{анз}} = \frac{1}{4} \{ R_1^{\parallel} [\dot{r}_{2j-1}^{\parallel 2} + \dot{r}_{2j}^{\parallel 2}] + R_1^{\perp} [\dot{r}_{2j-1}^{\perp 2} + \dot{r}_{2j}^{\perp 2}] \} + \\ + \frac{1}{2} \{ R_2^{\parallel} (\dot{r}_{2j-1}^{\parallel}, \dot{r}_{2j}^{\parallel}) + R_2^{\perp} (\dot{r}_{2j-1}^{\perp}, \dot{r}_{2j}^{\perp}) \}, \quad (8)$$

где R_1^{\parallel} , R_2^{\parallel} – коэффициенты диссипативной функции, характеризующие релаксацию проекций радиус-векторов концов мезогена r_{2j-1}^{\parallel} , r_{2j}^{\parallel} на направление ориентации; R_1^{\perp} и R_2^{\perp} – аналогичные коэффициенты, характе-

ризующие релаксацию проекций $\dot{\mathbf{r}}_{2j-1}^{\perp}$ и $\dot{\mathbf{r}}_2^{\perp}$ на направление, перпендикулярное вектору-директору.

Связь между коэффициентами диссипативной функции мезогена и коэффициентами его вращательной и трансляционной диффузии. Эти величины могут быть получены из строгих моделей, учитывающих гидродинамические свойства элемента и наличие внешнего ориентирующего или локального ЖК- поля

$$\begin{aligned} R_r^{\parallel} &= \frac{1}{2} \xi \left(1 + \frac{2K_1}{D_r^{\parallel} \xi} \right), \quad R_r^{\perp} = \frac{1}{2} \xi \left(1 + \frac{2K}{D_r^{\perp} \xi} \right) \\ R_i^{\parallel} &= \frac{1}{2} \xi \left(1 - \frac{2K_1}{D_r^{\parallel} \xi} \right), \quad R_i^{\perp} = \frac{1}{2} \xi \left(1 - \frac{2K}{D_r^{\perp} \xi} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

Данная модель позволяет описать влияние ориентирующего поля и упорядочения на динамику элемента цепи: через эффективные значения коэффициентов «квазиупругой» реакции связи K_1 , K , обеспечивающих постоянство $\langle l^2 \rangle$ (см. выражения для K_1 , K и $\langle l^2 \rangle$ в данной работе) и через зависимость D_r^{\parallel} и D_r^{\perp} от параметра порядка.

Следуя простой модели Майера – Заупе [12], полагаем, что частота переходов через барьер пропорциональна $\exp\{-U/k_B T\}$, где U – высота потенциального барьера. В соответствии с этим получаем

$$D_r^{\parallel}(S) = D_r(0) \exp \left\{ - \frac{3S}{(1-S)(1+2S)} \right\} \quad (10)$$

Релаксация средней проекции элемента на ось, перпендикулярную вектору-директору, не сопровождается преодолением барьера ориентирующего поля и, следовательно, зависимость характерного времени вращательной поперечной релаксации τ_r^{\perp} от S более слабая чем для τ_r^{\parallel} .

На рис. 1 представлены зависимости $\tau_r^{\perp}(S)$, полученные на основе приближенного аналитического решения уравнения диффузии, выполненного методом разложения по матрицам вращений [20] и методом молекулярной динамики [21].

В настоящей работе предполагается, что $\tau_r^{\perp}(S) = \tau_r^{\perp}(0) \frac{1}{1-S}$ [16].

Сравнение данной зависимости с результатами работ [20, 21] показывает наличие между ними качественного соответствия (рис. 1).

Динамика гетерогенной цепи. Полагая малыми гидродинамические взаимодействия между удаленными элементами цепи, получаем диссипативную функцию цепи суммированием диссипативных функций отдельных элементов

$$\begin{aligned} R = \sum_{j=1}^N & \left\{ \frac{1}{4} [R_i^{\parallel} (\dot{\mathbf{r}}_{2j-1}^{\parallel}, \dot{\mathbf{r}}_{2j}^{\parallel}) + R_i^{\perp} (\dot{\mathbf{r}}_{2j-1}^{\perp}, \dot{\mathbf{r}}_{2j}^{\perp})] + \right. \\ & + \frac{1}{2} [R_2^{\parallel} (\dot{\mathbf{r}}_{2j-1}^{\parallel}, \dot{\mathbf{r}}_2^{\parallel}) + R_2^{\perp} (\dot{\mathbf{r}}_{2j-1}^{\perp}, \dot{\mathbf{r}}_2^{\perp})] + \\ & \left. + \frac{1}{4} R_i (\dot{\mathbf{r}}_{2j}^{\parallel}, \dot{\mathbf{r}}_{2j+1}^{\parallel}) + \frac{1}{2} R_2 (\dot{\mathbf{r}}_{2j}, \dot{\mathbf{r}}_{2j+1}) \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

Из уравнений движения для узлов цепи находим уравнения движения

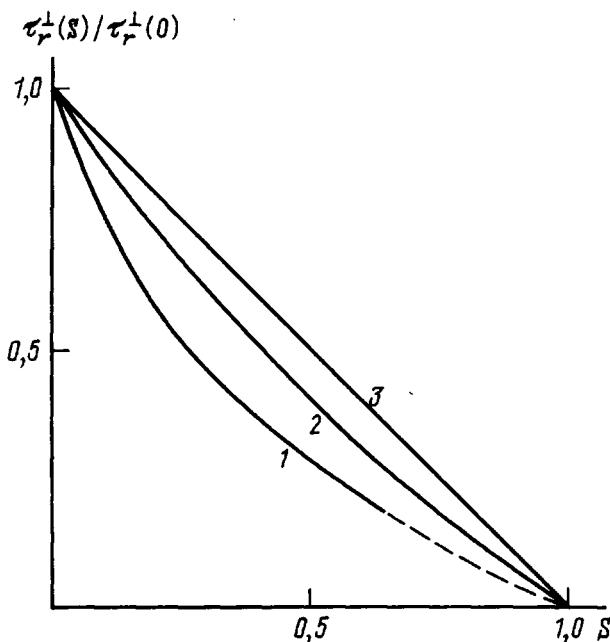


Рис. 1. Зависимости τ_r^\perp от S , полученные различными методами. 1 – результат метода молекулярной динамики [21]; 2 – результат приближенного решения уравнения диффузии [20]; 3 – приближение, использованное в настоящей работе

для средних проекций мезогенов и развязок:

$$\begin{aligned}
 & (R_1 + R_1^{\parallel}) \langle \dot{u}_{2j-1} \rangle - R_2^{\parallel} \langle \dot{u}_{2j-1} \rangle + R_2 (\langle \dot{u}_{2j} \rangle + \\
 & + \langle \dot{u}_{2j-1} \rangle + \langle \dot{u}_{2j-2} \rangle) + 2K_1 \langle u_{2j-1} \rangle - \\
 & - K_0 (\langle u_{2j} \rangle + \langle u_{2j-2} \rangle) = 0 \\
 & (R_1 + R_1^{\perp}) \langle \dot{v}_{2j-1} \rangle - R_2^{\perp} \langle \dot{v}_{2j-1} \rangle + R_2 (\langle v_{2j} \rangle + \\
 & + \langle v_{2j-1} \rangle + \langle v_{2j-2} \rangle) + 2K_1 \langle v_{2j-1} \rangle - \\
 & - K_0 (\langle v_{2j} \rangle + \langle v_{2j-2} \rangle) = 0
 \end{aligned} \tag{12}$$

для нечетного элемента цепи (мезогенной группы) и

$$\begin{aligned}
 & (R_1 + R_1^{\parallel} - R_2) \langle \dot{u}_{2j} \rangle + R_2^{\parallel} (\langle \dot{u}_{2j+1} \rangle + \langle \dot{u}_{2j} \rangle + \\
 & + \langle \dot{u}_{2j-1} \rangle) + 2K_0 \langle u_{2j} \rangle - K_1 (\langle u_{2j+1} \rangle + \langle u_{2j-1} \rangle) = 0 \\
 & (R_1 + R_1^{\perp} - R_2) \langle \dot{v}_{2j} \rangle + R_2^{\perp} (\langle \dot{v}_{2j+1} \rangle + \langle \dot{v}_{2j} \rangle + \\
 & + \langle \dot{v}_{2j-1} \rangle) + 2K_0 \langle v_{2j} \rangle - K_1 (\langle v_{2j+1} \rangle + \langle v_{2j-1} \rangle) = 0
 \end{aligned} \tag{13}$$

для четного элемента цепи (развязки).

Решение системы уравнений (12), (13) находится в виде разложения по нормальным модам $u_i = \sum_{j=1}^N A_j \sin \frac{\pi i j}{N}$, где N – число ЖК-ячеек

в цепи, j – номер нормальной моды, A_j – амплитуда моды. Каждая релаксационная мода характеризуется своим временем релаксации. Совокупность времен релаксации мод различного масштаба образует спектр времен релаксации, который и является характеристикой динамических свойств цепи.

На рис. 2 представлен для сравнения релаксационный спектр цепи с двумя идентичными элементами в повторяющейся единице. Спектр со-

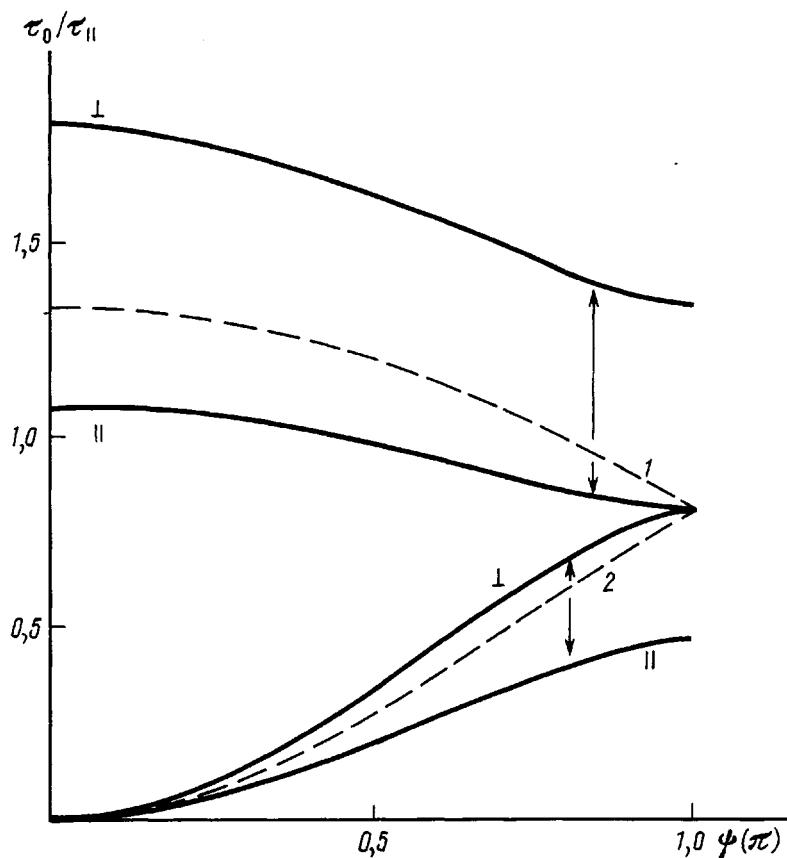


Рис. 2. Спектр времени релаксации гетерогенной цепи. Штриховые кривые – спектр в отсутствие поля: 1 – оптическая ветвь, 2 – акустическая ветвь. Сплошные кривые – спектр при наличии поля: || – продольные ветви, \perp – поперечные ветви

стоит из двух ветвей. В качестве временного масштаба использовано τ_0 – характерное время трансляционной диффузии мезогена, Ψ – сдвиг фаз между двумя соседними ЖК-ячейками. Одна из ветвей соответствует почти синфазному движению узлов цепи внутри ячейки («акустическая» ветвь), а другая – противофазному («оптическая» ветвь). При $\Psi=\Pi$ времена релаксации оптической и акустической ветвей совпадают. Если вместо переменной Ψ использовать сдвиг фаз между соседними узлами цепи φ , то обе ветви спектра сольются в единый непрерывный спектр однородной цепи. Поскольку в рассматриваемой модели свойства мезогена и развязки в отсутствие поля совпадают, непрерывный характер спектра не может зависеть от выбора переменной (Ψ или φ).

При наличии упорядочения каждая ветвь спектра расщепляется на две, одна из которых соответствует движениям мезогенов, при которых происходит изменение проекций звеньев на направлении оси симметрии поля («продольная» релаксация), а другая – движениям, при которых происходит изменение проекций звеньев цепи в плоскости, перпендикулярной оси симметрии поля («поперечная» релаксация).

Рассмотрим сначала влияние поля на закономерности продольной релаксации. Области $\Psi=0$ акустической ветви соответствуют поступательное движение цепи как целого, на которое поле не оказывает воздействия.

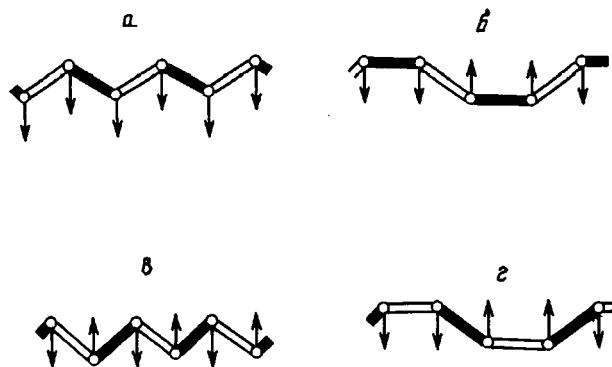


Рис. 3. Различные движения гетерогенной цепи (мезогенные группы закрашены, стрелками показаны направления движения узлов цепи).
а - $\Psi=0$, акустическая ветвь; б - $\Psi=\Pi$, оптическая ветвь; в - $\Psi=0$, оптическая ветвь; г - $\Psi=\Pi$, акустическая ветвь

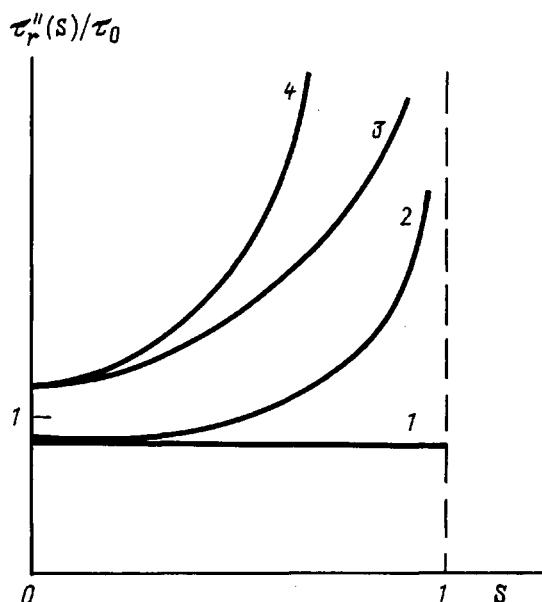


Рис. 4. Зависимости времен релаксации конкретных типов движений от параметра порядка. 1 - $\Psi=\Pi$ оптической ветви; 2 - $\Psi=\Pi$ акустической ветви и аналогичное движение однородной цепи; 3 и 4 - $\Psi=0$ оптической ветви (3) и аналогичные движения однородной цепи (4)

На рис. 3, а схематически изображено движение узлов цепи для моды $\Psi=0$ акустической ветви. Области $\Psi=\Pi$ акустической ветви соответствуют чисто вращательные движения мезогенов, происходящие с преодолением барьера поля, на которые поле оказывает сильное тормозящее воздействие. При больших S зависимость времен релаксации движений из этой области спектра от параметра порядка имеет экспоненциальный вид $\tau_r'' \sim \exp\left[-\frac{1}{1-S}\right]$. Развязки для данной моды совершают поступательные движения (рис. 3, б).

К оптической ветви продольной релаксации относятся движения с большим сдвигом фаз внутри ЖК-ячейки. При $\Psi=0$ как мезогены, так

и спейсеры совершают чисто вращательное движение (рис. 3, *a*). Зависимость времен релаксации движений из этой области спектра от S при $S \rightarrow 1$ имеет тот же вид, что и для движений из области $\Psi = \Pi$ акустической ветви. Области $\Psi = \Pi$ оптической ветви отвечают поступательные движения мезогенов, на которые поле не влияет, и вращательные движения спейсеров (рис. 3, *c*). Времена релаксации движений из данной области спектра слабо зависят или вообще не зависят от S .

Зависимость времен поперечной релаксации от поля в целом более слабая, чем для времен продольной релаксации. Времена релаксации акустической ветви вообще слабо зависят от S , поскольку этой ветви соответствуют преимущественно поступательные движения мезогенов. При $\Psi = 0$ (рис. 3, *a*) и $\Psi = \Pi$ (рис. 3, *c*) мезогены совершают чисто поступательные движения и соответствующие времена релаксации не зависят от поля. При изменении Ψ от 0 до Π характер движения спейсеров меняется — с чисто поступательного на чисто вращательный.

Оптической ветви поперечной релаксации отвечают преимущественно вращательные движения мезогенов, а характер движения спейсеров при возрастании от 0 до Π меняется с вращательного на поступательный. На все движения этой ветви поле оказывает сильное воздействие. Например, при $S \rightarrow 1$ зависимость времен релаксации от параметра порядка имеет вид $\tau_r \sim \tau(0)(1-S)$.

Таким образом, зависимость времен релаксации гетерогенной цепи в ЖК-состоянии существенно отличается от аналогичной зависимости для однородной цепи [14] (рис. 2 и 4).

Предсказываемое теорией релаксационное поведение цепей в упорядоченном состоянии может проявиться в эксперименте по диэлектрической релаксации при наличии ненулевых продольных компонент дипольных моментов, направленных вдоль мезогенов или вдоль гибких связей, а также в процессах механической релаксации ориентированных в квадрупольном поле или поле ЖК-полимеров.

Дальнейшее развитие теории требует учета наличия поперечных (по отношению к цепи) компонент дипольных моментов или боковых групп, расчета релаксационного поведения квадратичных функций от проекций звеньев (корреляторы $\langle \cos^2 \theta \rangle$), проявляющихся в ЯМР, а также учета того, что связь состоят из нескольких звеньев, что делает спектр цепи более сложным, так как релаксационные свойства звеньев связь, по-разному удаленных от мезогена, будут разными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Attard G. S., Williams G. // Molec. phys. 1986. V. 58. № 6. P. 1087.
2. Attard G. S., Williams G., Gray G. W., Lacey D., Gammel P. A. // Polymer. 1986. V. 27. № 2. P. 185.
3. Kresse H., Talrose R. V. // Makromolek. Chem. Rapid. Communs. 1981. V. 2. № 6/7. P. 369.
4. Ringsdorf H., Strobl G. R., Ventel R. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 960.
5. Борисова Т. И., Степанова Т. П., Малиновская В. П., Костромин С. Г., Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1503.
6. Борисова Т. И., Фрейден Я. С., Костромин С. Г., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1754.
7. Muller K., Sunrey I. C. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 7. P. 4341.
8. Muller K., Meier P., Kothe G. // Progr. in NMR Spectroscopy. 1985. V. 17. Pt 3. P. 211.
9. Литвинов В. М., Лаврушин В. Д., Папков В. С., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1529.
10. Литвинов В. М., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 976.
11. Литвинов В. М., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 976.
12. Maier W., Saupe A. // Z. Naturforsch. A. 1958. B. 13. № 7. S. 564.
13. Русаков В. В., Шлиомис М. И. Термотропный жидкокристаллический переход в линейных полимерах: Препринт Ин-та механики сплошных сред АН СССР. Свердловск, 1983. 66 с.

14. Готлиб Ю. Я., Карпов Е. А., Медведев Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1043.
15. Готлиб Ю. Я., Медведев Г. А., Карпов Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1136.
16. Медведев Г. А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1990. 173 с.
17. Gotlib Yu. Ya. // Progr. in Colloid and Polymer Sci. 1989. V. 80. P. 245.
18. Готлиб Ю. Я., Клужин Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2340.
19. Gotlib Yu. Ya., Darinsky A. A., Klushin L. I., Neelov I. M. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. № 2. С. 124.
20. Dogov I., Kirov N. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 2. Р. 1099.
21. Лукьянов М. Н., Даринский А. А., Готлиб Ю. Я., Неелов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1506.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
22.04.91

Yu. Ya. Gotlib, G. A. Medvedev, S. V. Fridrikh

**DYNAMIC MODELS OF HETEROGENEOUS FREELY JOINTED
POLYMER CHAINS IN LIQUID CRYSTALLINE STATE**

S u m m a r y

Dynamic model of the heterogeneous polymer chain consisting of mesogenic elements and nonmesogenic spacers being in the quadrupole field or in the LC state is described. Retarding action of the ordering field on motions of mesogenic groups was taken into account. Splitting of the relaxational spectrum comparing with the isotropic system and appearance of several branches of the relaxational spectrum were shown. The dependence of relaxation times for various branches and normal modes on the order degree was obtained.