

УДК 541.64:537.226

К ТЕОРИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК ИЗ ПОЛЯРНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ, ОБЛАДАЮЩИХ ПРОДОЛЬНОЙ КОМПОНЕНТОЙ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА¹

© 1996 г. Ю. Я. Gotlib, А. А. Gуртовенко

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 01.02.95 г.

Исследованы диэлектрические релаксационные свойства сетчатых полимеров из цепей, обладающих продольной компонентой дипольного момента. Рассматривается вязкоупругая трехмерная кубическая модель сетки. Наличие конечного объема полимерной сетки учитывается путем введения эффективного внутреннего давления, растягивающего сетку. В модель вводится внешнее трение сетки и взаимное трение цепей. Рассматриваются только крупномасштабные движения, существенные для диэлектрической релаксации цепей с продольной компонентой дипольного момента. Получена временная автокорреляционная функция для полного дипольного момента сетки при различных типах сшивания полярных цепей в сетку. Проведен анализ спектра времен релаксации автокорреляционной функции. Характерным временем релаксации является время релаксации участка цепи между узлами сетки.

ВВЕДЕНИЕ

Важными характеристиками релаксационных свойств сшитых полимеров могут являться времена релаксации участков цепей между узлами сетки. Одним из способов наблюдения этих свойств может быть изучение диэлектрических релаксационных свойств сетчатых полярных полимеров. Согласно теории [1, 2], лишь в полярных полимерах, у которых существенна продольная (вдоль цепи) компонента дипольного момента, в диэлектрической релаксации будут проявляться большие времена релаксации, зависящие от ММ цепи (или участков цепей между узлами). В настоящей работе исследовано диэлектрическое релаксационное поведение сетчатых полимеров, сшитых из макромолекул, у которых вектор длины макромолекулы \mathbf{h} и суммарный дипольный момент макромолекулы μ параллельны. К полимерам такого типа относятся макромолекулы ряда биополимеров (полипептидов и нуклеиновых кислот), обычные синтетические полимеры (поли- β -пропиолактоны, полипропиленоксиды) [3], некоторые полизопрены [4–6].

ТЕОРИЯ

Для описания динамических вязкоупругих свойств сшитых полимеров используют пространственные сеточные модели различной топологии: "древовидные" и "ячеистые" [7–12]. В настоящей работе в качестве динамической модели сетки рассмотрена трехмерная кубическая сетка

из гауссовых цепей, обладающих продольной составляющей дипольного момента. Поскольку в диэлектрической релаксации проявляются времена релаксации участков цепей, заключенных между узлами сетки, используется упрощенная модель сетки, в которой коэффициент трения узла отвечает трению участков цепей, примыкающих к данному узлу реальной сетки; а коэффициент упругости "пружинки" между соседними узлами соответствует коэффициенту упругости гауссовой цепи, соединяющей эти узлы. Диссипация энергии в рассматриваемой сеточной модели учитывается через введение внешнего трения об эффективную внешнюю среду и взаимного трения цепей (или узлов сетки в рассматриваемой модели). Предполагается, что цепи, обладающие продольной компонентой дипольного момента, не взаимодействуют друг с другом электростатическими силами.

Таким образом, в рассматриваемой модели узлы сетки, связанные гауссовыми цепями, стягиваются статистической квазиупругой силой с эффективной силовой константой $K \approx k_b T / \langle h^2 \rangle \approx k_b T / (N_M A^2)$, где N_M – число статистических сегментов в цепи, A – длина статистического сегмента. Как уже отмечалось, сила трения, действующая на узлы сетки, представляется в виде силы внешнего трения с коэффициентом трения ζ , которая не зависит от взаимных скоростей узлов, а определяется трением данного узла о среду, состоящую из звеньев других цепей и растворителя, если идет речь о набухшей сетке. Сила трения с коэффициентом трения $\zeta_{\text{вз}}$ в рассматриваемой модели зависит от взаимных скоростей узлов сетки. Используется приближение Де Женна [13], согласно которому среднее значение силы трения

¹ Работа выполнена частично при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 93-2502) и Международного научного фонда (грант NT9000).

двух сегментов цепей полагается пропорциональным вероятности контакта (т.е. взаимной локальной концентрации для данной пары сегментов) и разности скоростей этих сегментов. Под сегментами в данной модели понимаются узлы сетки. На узлы сетки действует также случайная броуновская сила.

Вязкоупругие динамические свойства сеточных моделей обычно описываются в пренебрежении собственным конечным объемом сетки. Однако трехмерная сетка гауссовых цепей, погруженная во внешнюю вязкую среду, с течением времени должна колапсировать. В настоящей работе собственный конечный объем сетки учитывается, согласно подходу Гута, Марка и Джемса [14, 15], введением в вязкоупругую сеточную модель [16, 17] эффективного внутреннего давления, "раздувающего" сетку и препятствующего колапсу модельной гауссовой сетки. Эффективное внутреннее давление может быть задано постоянной силой P , приложенной к краям сетки и равномерно растягивающей модель. Следует отметить, что средние проекции векторов цепей между узлами в рассматриваемой модели не равны нулю в отличие от сеточных моделей, пренебрегающих учетом собственного конечного объема.

Узел сетки $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$ нумеруется индексами α, β, γ , которые определяют номер узла вдоль осей декартовых координат e_x, e_y, e_z . Кубическая сетка вдоль каждого направления содержит $(N+1)$ узлов. Индексы α, β, γ пробегают соответственно значения от 1 до $N+1$. Тогда уравнение движения для проекции вектора положения некраевого узла $X(\alpha, \beta, \gamma; t)$ имеет вид [16, 17]

$$\begin{aligned} & \zeta \frac{d}{dt} X(\alpha, \beta, \gamma; t) + \zeta_{\text{вз}} \sum_{\Omega'} \rho(\Omega | \Omega') \times \\ & \times \left[\frac{d}{dt} X(\alpha, \beta, \gamma; t) - \frac{d}{dt} X(\alpha', \beta', \gamma'; t) \right] + \\ & + K[6X(\alpha, \beta, \gamma; t) - X(\alpha+1, \beta, \gamma; t) - \\ & - X(\alpha-1, \beta, \gamma; t) - X(\alpha, \beta+1, \gamma; t) - \\ & - X(\alpha, \beta-1, \gamma; t) - X(\alpha, \beta, \gamma+1; t) - \\ & - X(\alpha, \beta, \gamma-1; t)] = \{F_{\text{бр}}\}_X, \end{aligned} \quad (1)$$

а для краевых узлов

$$\begin{aligned} & \zeta \frac{d}{dt} X(1, \beta, \gamma; t) + \zeta_{\text{вз}} \sum_{\Omega'} \rho(\{1, \beta, \gamma\} | \Omega') \times \\ & \times \left[\frac{d}{dt} X(1, \beta, \gamma; t) - \frac{d}{dt} X(\Omega'; t) \right] + \\ & + K[5X(1, \beta, \gamma; t) - X(2, \beta, \gamma; t) - \\ & - X(1, \beta+1, \gamma; t) - X(1, \beta-1, \gamma; t) - \\ & - X(1, \beta, \gamma+1; t) - X(1, \beta, \gamma-1; t)] = \{F_{\text{бр}}\} - P \end{aligned} \quad (2a)$$

$$\begin{aligned} & \zeta \frac{d}{dt} X(N+1, \beta, \gamma; t) + \zeta_{\text{вз}} \sum_{\Omega'} \rho \times \\ & \times (\{N+1, \beta, \gamma\} | \Omega') \left[\frac{d}{dt} X(N+1, \beta, \gamma; t) - \right. \\ & \left. - \frac{d}{dt} X(\Omega'; t) \right] + K[5X(N+1, \beta, \gamma; t) - \\ & - X(N, \beta, \gamma; t) - X(N+1, \beta+1, \gamma; t) - \\ & - X(N+1, \beta-1, \gamma; t) - X(N+1, \beta, \gamma+1; t) - \\ & \left. - X(N+1, \beta, \gamma-1; t) \right] = \{F_{\text{бр}}\}_X + P, \end{aligned} \quad (26)$$

где P – сила, приложенная к краям и равномерно растягивающая сетку, а $\{F_{\text{бр}}\}_X$ – случайная броуновская сила, действующая на узел Ω . Здесь используется выражение для матрицы диссипативной функции взаимного трения растянутой сетки, полученное в работах [16, 17]. Величины $\rho(\Omega | \Omega')$ определяют среднюю локальную концентрацию узла Ω в окрестности узла Ω' . Как было показано [16, 17], количественной мерой степени среднего растяжения цепи в сетке конечного объема служит величина $\tilde{\gamma} = \langle X \rangle^2 / \langle h^2 \rangle = N_M^{-1/3}$, где $\langle X \rangle$ – средняя проекция выделенной цепи на ось X , $\langle h^2 \rangle$ – средний квадрат вектора длины цепи h . Для узлов Ω и Ω' величина $\rho(\Omega | \Omega')$ экспоненциально убывает с ростом среднего расстояния между узлами. Мерой этого убывания является величина, пропорциональная $\tilde{\gamma}^{-1/2}$ [16, 17]. Каждое $\rho(\Omega | \Omega')$ есть вклад от контакта узла Ω с узлом Ω' в коэффициент взаимного трения $\zeta_{\text{вз}}$ узла Ω . Для модели сухой набухшей сетки выполняется условие постоянства локальной концентрации вблизи любого узла [16, 17]

$$\sum_{\Omega'} \rho(\Omega | \Omega') = 1$$

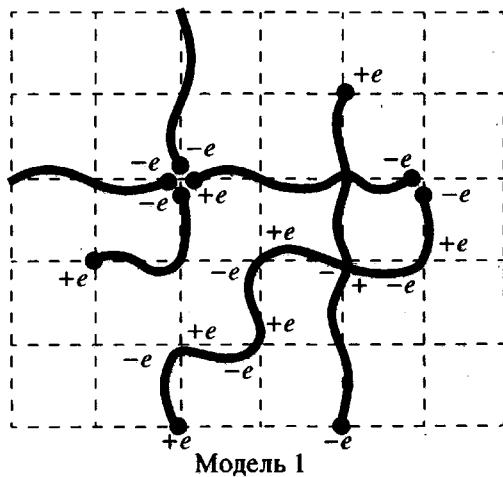
Полагаем, что каждая полярная цепь обладает продольным дипольным моментом μ . Средний квадрат дипольного момента цепи пропорционален квадрату дипольного момента статистического сегмента μ_0 и числу статистических сегментов в цепи N_M , т.е. $\langle \mu^2 \rangle = \mu_0^2 N_M$. В этом случае каждой полярной цепи могут быть приписаны одинаковые эффективные заряды $\pm e$, расположенные на концах цепи, так что

$$\langle \mu^2 \rangle = e^2 \langle h^2 \rangle = e^2 N_M A^2$$

Таким образом, $e = \mu_0 / A$. В настоящей работе ограничимся рассмотрением двух предельных случаев сеточных моделей, сшитых из полярных цепей с продольной компонентой дипольного момента, описывающих сетки различной густоты и разного способа сшивки.

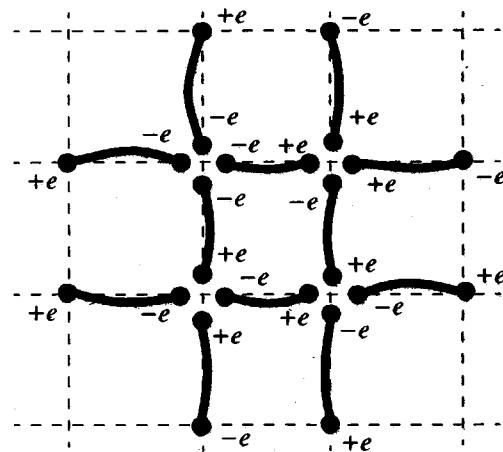
Модель 1 соответствует сильно сшитой сетке, когда на каждую цепочку приходится много узлов. Тогда в рассматриваемой модели выделен-

ная цепь проходит через множество узлов сетки. В этом случае удобно вместо одной выделенной цепи с эффективным зарядом $+e$ и $-e$ на концах рассмотреть последовательность участков этой цепи, соединяющих соседние узлы, с дополнительным зарядом $\pm e$ в каждом узле. Тогда в рамках этой модели в каждом узле может находиться эффективный заряд от $+be$ до $-be$.



Модель 1

Модель 2 представляет собой предельный случай достаточно рыхлой сетки, когда цепи сгиваются за концы. В этом случае каждая полярная цепь связывает два соседних узла, и в каждом узле сетки сходятся шесть полярных цепей. В рамках этой модели в каждом узле сетки также может находиться заряд от $+be$ до $-be$.



Модель 2

В реальных сетках будут присутствовать хвосты цепей, прикрепленных к сетке одним концом. Эти хвосты составляют малую долю всех цепей, и, как можно оценить, их релаксация несколько увеличит амплитуду релаксационного спектра в области малых времен.

В первом приближении можно пренебречь корреляцией величин и знаков эффективных зарядов в различных узлах сетки

$$\langle e_{\Omega} e_{\Omega'} \rangle_e = \langle e_{\Omega}^2 \rangle_e \delta_{\Omega, \Omega'}, \quad (3)$$

где e_{Ω} – эффективный заряд узла $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$; угловые скобки с индексом “ e ” означают усреднение по всевозможным распределениям заряда в системе. Предполагается также, что цепи сгиваются в сетку в среднем изотропно, т.е. направления продольных дипольных моментов цепей в сетке распределены случайно.

Диэлектрические релаксационные свойства определяются временной зависимостью автокорреляционной функции дипольного момента системы. Для выделенного элемента сетки среднее значение дипольного момента $\langle \mu \rangle$ не равно нулю, поэтому следует рассматривать полное выражение для автокорреляционной функции всей сетки в целом, усредненное по различным элементам в среднем изотропной сетки

$$C(M, t) = \langle \langle M(t)M(0) \rangle - \langle M \rangle^2 \rangle_e \quad (4)$$

Здесь угловые скобки без индекса означают усреднение по всем начальным и конечным состояниям флюктуирующего дипольного момента сетки $M(t)$. Отметим также, что эта автокорреляционная функция проявляется и в релаксации полярных макромолекул при включении и выключении поля [18, 19].

Полный дипольный момент сетки складывается из дипольных моментов цепей, образующих сетку

$$M(t) = \sum_{\Omega, \Omega'} \mu_{\Omega, \Omega'}$$

Здесь $\mu_{\Omega, \Omega'}$ – дипольный момент цепи, связывающей узлы Ω и Ω'

$$\mu_{\Omega, \Omega'} = e_{\Omega, \Omega'}(\mathbf{R}_{\Omega} - \mathbf{R}_{\Omega'})$$

($e_{\Omega, \Omega'}$ – заряд цепи; $\mathbf{R}_{\Omega}, \mathbf{R}_{\Omega'}$ – векторы положения узлов Ω и Ω').

Так как в рассматриваемой модели сетки считается, что эффективные заряды $\pm e$ находятся на концах полярных цепей, связывающих узлы, т.е. в самих узлах сетки, следует вычислять автокорреляционную функцию (4) для проекции полного дипольного момента сетки $M_X(t)$

$$M_X(t) = \sum_{\Omega} e_{\Omega} X(\Omega; t), \quad (5)$$

где e_{Ω} – заряд узла Ω ; $X(\Omega; t)$ – проекция вектора положения узла Ω на ось X . Автокорреляционная функция для проекции дипольного момента $M_X(t)$

$$C(M_X, t) = \langle \langle M_X(t)M_X(0) \rangle - \langle M_X \rangle^2 \rangle_e \quad (6)$$

Рассматриваемая система электрически нейтральна, поэтому сумма зарядов всех узлов равна нулю

$$\sum_{\Omega} e_{\Omega} = 0$$

Для заданного фиксированного распределения зарядов в сетке корреляционная функция $\langle M_X(t)M_X(0) \rangle$ с

учетом выражения (5) преобразуется к виду

$$\langle M_x(t)M_x(0) \rangle = \sum_{\Omega, \Omega'} e_\Omega e_{\Omega'} \langle X(\Omega; t), X(\Omega'; 0) \rangle, \quad (7)$$

а квадрат среднего для M_x

$$\langle M_x \rangle^2 = \sum_{\Omega, \Omega'} e_\Omega e_{\Omega'} \langle X_\Omega \rangle \langle X_{\Omega'} \rangle \quad (8)$$

Как отмечалось выше, среднее значение проекции вектора положения узла Ω сетки отлично от нуля. Для сеточных моделей, пренебрегающих учетом собственного конечного объема, $\langle M_x \rangle = 0$. В нашем случае внутреннее эффективное давление [14, 15], которое фиксирует собственный конечный объем сетки, равномерно растягивает сетку в трех взаимно перпендикулярных направлениях, задавая определенные значения для средних. Для проекции вектора положения узда Ω на ось X имеем

$$\langle X(\alpha, \beta, \gamma) \rangle = \alpha L, \quad (9)$$

где L – среднее расстояние между узлами сетки, а α – нумерация узла в направлении X . Тогда для растянутой сетки с фиксированным собственным объемом проекция вектора положения узла Ω складывается из средней во времени и флюктуирующей частей

$$X(\Omega; t) = \langle X_\Omega \rangle + \delta X(\Omega; t), \quad (10)$$

причем

$$\langle \delta X(\Omega; t) \rangle = 0 \quad (11)$$

Подставив $X(\Omega; t)$ из формулы (10) в краевые уравнения движения (2а) и (2б) и используя соотношение (9), для $\langle X_\Omega \rangle$ получим

$$\langle X(\alpha, \beta, \gamma) \rangle = \alpha(P/K) \quad (12)$$

Используя уравнения (10) и (11), преобразуем выражение (7) для корреляционной функции $\langle M_x(t)M_x(0) \rangle$ к виду

$$\langle M_x(t)M_x(0) \rangle = \sum_{\Omega, \Omega'} e_\Omega e_{\Omega'} \times \\ \times [\langle X_\Omega \rangle \langle X_{\Omega'} \rangle + \langle \delta X(\Omega; t), \delta X(\Omega'; 0) \rangle] \quad (13)$$

Тогда выражение (6) для автокорреляционной функции $C(M_x, t)$ с учетом уравнений (8) и (13) таково:

$$C(M_x, t) = \sum_{\Omega, \Omega'} \langle e_\Omega e_{\Omega'} \rangle_e \langle \delta X(\Omega; t), \delta X(\Omega'; 0) \rangle \quad (14)$$

Для вычисления $C(M_x, t)$ используется указанное выше предположение об отсутствии корреляций значений зарядов разных узлов (3). В этом приближении для автокорреляционной функции $C(M_x, t)$ получаем

$$C(M_x, t) = \sum_{\Omega} \langle e_\Omega^2 \rangle_e \langle \delta X(\Omega; t), \delta X(\Omega; 0) \rangle \quad (15)$$

Приведенные рассуждения были применимы к обоим рассматриваемым моделям. Различие автокорреляционных функций дипольного момента для этих моделей наблюдается только в значении квадрата заряда узла, усредненного по всевозможным распределениям заряда в системе.

Вычисление $\langle e_\Omega^2 \rangle_e$ является чисто комбинаторной задачей. Для модели 1 в узле могут сходиться концы шести, четырех и двух полярных цепей, которые приходят в узел с зарядом $\pm e$, а также будут узлы, в которых нет концов полярных цепей (заряд этих узлов равен нулю). Для модели 2 в узле сходятся концы шести полярных цепей, которые приходят в узел с зарядом $\pm e$. Результаты вычисления среднего квадрата заряда узла $\langle e_\Omega^2 \rangle_e$ для этих двух моделей:

$$\langle e_\Omega^2 \rangle_e = 4e^2 (N_{\text{зар}} / N_{\text{общ}}) \quad (16a)$$

$$\langle e_\Omega^2 \rangle_e = 6e^2 \quad (16b)$$

Здесь для модели 1 (16а) $N_{\text{общ}}$ – общее число узлов в сетке (в нашем случае $(N+1)^3$), а $N_{\text{зар}}$ – число узлов в сетке, в которых сходятся по крайней мере концы двух полярных цепей. Фактор $(N_{\text{зар}} / N_{\text{общ}})$ есть отношение ММ заряженных узлов сетки со средним квадратом заряда узла $4e^2$ к ММ всех узлов сетки. Он обратно пропорционален среднему количеству узлов сетки, приходящихся на одну полярную цепь, т.е. зависит от густоты сшивания цепей в сетку.

Таким образом, автокорреляционные функции полного дипольного момента для этих двух моделей как функции времени и параметров сетки ($K, \zeta, \zeta_{\text{вз}}$) имеют сходный вид. Вычисление автокорреляционных функций полного дипольного момента сводится к вычислению корреляционной функции флюктуирующей части проекции вектора положения узла. Наличие постоянного внутреннего давления, растягивающего сетку, для квазиупругой сеточной модели не оказываетя на временной зависимости автокорреляционной функции дипольного момента (для сеточных моделей, пренебрегающих учетом собственного конечного объема, $\langle M_x \rangle = 0$ и выражение для $C(M_x, t)$ совпадает с формулой (15)).

Вычисление автокорреляционной функции флюктуирующей части проекции вектора положения узла Ω

$$C(\delta X, t) = \langle \delta X(\Omega; t), \delta X(\Omega; 0) \rangle \quad (17)$$

проводится на основе представления δX как функции от нормальных координат при использовании условий ортогональности и нормировки нормальных координат и закона равнораспределения энергии по классическим колебательным степеням свободы [3, 20]. Используя выражения (1), (10) и (12), уравнение движения для флюктуирующей части проекции вектора положения некраевого узла Ω можно привести к виду

$$\zeta \frac{d}{dt} \delta X(\alpha, \beta, \gamma; t) + \zeta_{\text{вз}} \sum_{\Omega'} \rho(\Omega | \Omega') \times \\ \times \left[\frac{d}{dt} \delta X(\alpha, \beta, \gamma; t) - \frac{d}{dt} \delta X(\Omega'; t) \right] +$$

$$+ K[6\delta X(\alpha, \beta, \gamma; t) - \delta X(\alpha + 1, \beta, \gamma; t) - \\ - \delta X(\alpha - 1, \beta, \gamma; t) - \delta X(\alpha, \beta + 1, \gamma; t) - \\ - \delta X(\alpha, \beta - 1, \gamma; t) - \delta X(\alpha, \beta, \gamma + 1; t) - \\ - \delta X(\alpha, \beta, \gamma - 1; t)] = \{F_{\delta p}\}_{\delta X} \quad (18)$$

Нормальные координаты кубической сеточной модели представляются так:

$$\delta X(\alpha, \beta, \gamma; t) = (N + 1)^{-3/2} \times \\ \times \sum_{\theta} \exp(i(\alpha\theta_1 + \beta\theta_2 + \gamma\theta_3))\theta(\theta; t), \quad (19)$$

где θ – безразмерный межъячеичный волновой вектор с компонентами $\theta_1, \theta_2, \theta_3$. Времена релаксации данной модели с учетом внешнего и взаимного трения имеют вид [16, 17, 20]

$$\tau(\theta) = \frac{\zeta + \zeta_{\text{вз}}(1 - \exp[-\tilde{\beta}(\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2)])}{2K(3 - \cos\theta_1 - \cos\theta_2 - \cos\theta_3)} \quad (20)$$

Здесь $\tilde{\beta} = \tilde{\gamma}^{-1} \approx N_M^{1/3}$. Автокорреляционная функция флюктуирующей части проекции вектора положения узла Ω (17) с использованием формул (18), (19) и (20) приводится к виду [3, 20]

$$C(\delta X, t) = (N + 1)^{-3} \frac{k_b T}{K} \times \\ \times \sum_{\theta} \frac{\exp(-t/\tau(\theta))}{2(3 - \cos\theta_1 - \cos\theta_2 - \cos\theta_3)} \quad (21)$$

Для многоцепочных систем суммирование в выражении (21) может быть заменено интегрированием. Подставляя формулу (21) в уравнение (15), для автокорреляционной функции дипольного момента $M_X(t)$ имеем

$$C(M_X, t) = \langle e_{\Omega}^2 \rangle_e \frac{k_b T}{K} \frac{1}{\pi^3} \times \\ \times \iiint_{000}^{\pi\pi\pi} \frac{\exp(-t/\tau(\theta)) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3}{2(3 - \cos\theta_1 - \cos\theta_2 - \cos\theta_3)} \quad (22)$$

Здесь средний квадрат заряда $\langle e_{\Omega}^2 \rangle_e$, различен для двух рассматриваемых типов сшивания цепей в сетку (модели 1 и 2) и определяется уравнениями (16а) и (16б).

В длинноволновом приближении, т.е. для достаточно больших масштабов движений (π/θ) и времен релаксации $\tau(\theta)$ ($\theta_1, \theta_2, \theta_3$ – малы), удобно перейти в выражение (22) к сферическим координатам [20]. Тогда для $C(M_X, t)$ получаем

$$C(M_X, t) = \langle e_{\Omega}^2 \rangle_e \frac{k_b T}{K} \frac{2}{\pi^2} \left[\frac{\zeta}{K} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \int_{\tau_{\min}}^{\infty} \frac{\tau \exp(-t/\tau)}{(\tau - \zeta_{\text{вз}} \tilde{\beta}/K)^{\frac{3}{2}}} d\ln\tau, \quad (23)$$

где

$$\tau_{\min} = \frac{\zeta}{3K\pi^2} + \frac{\zeta_{\text{вз}} \tilde{\beta}}{K} \quad (24)$$

Функция распределения времен релаксации $L(t)$ (в логарифмической шкале) вводится как обычно

$$C(M_X, t) \approx \text{const} \int L(t) \exp(-t/\tau) d\ln\tau$$

В низкочастотной области функция распределения времен релаксации $L(t)$ автокорреляционной функции дипольного момента сетки ведет себя как $L(t) \sim t^{-1/2}$ (для достаточно больших времен релаксации). Асимптотическое поведение автокорреляционной функции $C(M_X, t)$ как функции времени имеет вид

$$C(M_X, t) \sim t^{-1/2} \quad (25)$$

Напомним, что корреляционная функция флюктуирующей части проекции вектора положения узла (17) в тех же условиях для одномерной системы вела бы себя как $t^{1/2}$, а для двумерной системы как $\ln t$ [20]. Если учитывать только взаимное трение цепей, релаксационный спектр $L(t)$ автокорреляционной функции дипольного момента оказывается обрезанным и соответственно более узким по сравнению с ситуацией, когда учитывается только внешнее трение. Это приводит к более быстрому ($\sim \exp[-tK/\zeta_{\text{вз}} \tilde{\beta}]$) убыванию автокорреляционной функции $C(M_X, t)$ [16, 17, 20].

Таким образом, релаксационное поведение макромолекул с продольным дипольным моментом, включенных в сетку, характеризуется трехмерным релаксационным спектром. Способ сшивания цепей в сетку в рамках рассматриваемой модели практически не сказывается на форме релаксационного спектра, хотя сама величина дипольного момента и интенсивность поглощения при диэлектрической релаксации могут существенным образом зависеть от способа включения цепей в сетку. Характерным временем релаксации спектра является время релаксации участка цепи между узлами. Оно зависит от коэффициентов внешнего и взаимного трения цепей между узлами. Полный коэффициент внешнего трения ζ цепей, примыкающих к узлу, имеет вид $\zeta = \zeta_0 N_M$, где ζ_0 – коэффициент внешнего трения статистического сегмента, N_M – число статистических сегментов между узлами. Возможная зависимость $\zeta_{\text{вз}}$ от N_M для сухой сетки была предложена, например, в работах [16, 17]: $\zeta_{\text{вз}} = N_M \zeta_{\text{вз}}^{(0)}$, ($\zeta_{\text{вз}}^{(0)}$ – коэффициент взаимного трения статистического сегмента). Коэффициент упругости цепи между узлами $K \approx k_b T / (N_M A^2) \approx K_0 / N_M$, где K_0 – коэффициент упругости статистического сегмен-

та. Тогда τ_{\min} (24) принимает вид

$$\tau_{\min} \approx \frac{\zeta_0^{(0)}}{3K_0\pi^2} N_M^2 + \frac{\zeta_{\text{вз}}}{K_0} N_M^{2.33}$$

Если соотношение коэффициентов внешнего и внутреннего трения таково, что основную роль играет внешнее трение ($\zeta_0 \gg \zeta_{\text{вз}}^{(0)}$), тогда $\tau_{\min} \approx (\zeta_0/K_0)N_M^2$. В противоположной ситуации ($\zeta_{\text{вз}}^{(0)} \gg \zeta_0$) $\tau_{\min} \approx (\zeta_{\text{вз}}^{(0)}/K_0)N_M^{2.33}$.

В полимерных цепях с продольной составляющей дипольного момента обычно имеют место и поперечные компоненты дипольных моментов, направленные нормально к скелету цепи. Поэтому в таких полимерах наблюдаемый релаксационный спектр состоит из двух областей. Первая область отражает сегментальное движение, определяемое перпендикулярной компонентой дипольного момента. Времена релаксации данной области не зависят от ММ. Вторая область релаксационного спектра, определяемая продольной компонентой дипольного момента, зависит от ММ, а, следовательно, от густоты сшивок для достаточно длинных цепей. При увеличении густоты сшивок времена релаксации этой части спектра падают. Правда, следует учесть, что при увеличении густоты сшивок при заданной плотности полимера может измениться подвижность самих сшивок, что может частично скомпенсировать уменьшение времен релаксации за счет сшивания.

Другой эффект, который следует учесть, связан с наличием участков цепей, включенных в сетку одним концом. Для достаточно длинных цепей при наличии большого числа сшивок доля хвостов достаточно мала по сравнению с числом участков цепей в сетке и приводит к дополнительному одноцепному релаксационному спектру в области τ_{\min} . Движение цепей, не включенных в сетку, в достаточно густых сетках будет отражать эффекты рептации и приводить к большим временам релаксации, пропорциональным N^3 , где N — ММ рептирующей цепи как целого [16, 17].

При сопоставлении теории с опытом следует также учесть наличие достаточно долгоживущих физических узлов и зацеплений, которые будут усиливать сеточные эффекты для высокочастотных движений, времена и масштабы которых меньше времен жизни физических узлов и соответствующих характерных масштабов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Stockmayer W.H. // Pure. Appl. Chem. 1967. V. 15. P. 539.
- Готлиб Ю.Я., Волькенштейн М.В. // Журн. техн. физики. 1953. Т.23. С. 1936.
- Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
- Alig I., Kremer F., Fytos G., Roovers J. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 5277.
- Schönhald A. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 1309.
- Gladishenko S.V., Vinogradova L.V., Melenevskaya E.Yu., Zgonnick V.N., Borisova T.I. // Int. Symp. "Molecular mobility and Order in Polymer Systems". St. Petersburg, 1994. Abstrs. P. 118.
- Ham J.S. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 625.
- Takemura T. // J. Polym. Sci. 1958. V. 28. P. 185.
- Bueche F. Physical Properties of Polymers. New York: Wiley, 1962.
- Готлиб Ю.Я., Салихов К.М. // Акуст. журн. 1963. Т. 9. С. 301.
- Ronca G., Allegra G. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 4990.
- Graessly W.W. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 5143.
- De Gennes P.G. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 58.
- James H., Guth E. // J. Polym. Sci. 1949. V. 4. P. 153.
- James H., Guth E. // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. P. 669.
- Gotlib Yu.Ya. // Pure. Appl. Chem. 1981. V. 53. P. 1531.
- Готлиб Ю.Я. Некоторые проблемы теории релаксационных явлений в полимерных сетках при учете межсегментального трения. 2-е Всесоюз. совещ. "Математические методы для исследования полимеров". Пущино, 1981. Препринт.
- Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
- Ландау Л.Д., Либшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
- Козлович Н.Н. Дипломная работа. Л.: ЛГУ, 1984.

On the Theory of Dielectric Relaxation of Polymer Networks Composed of Polar Macromolecules Possessing Longitudinal Component of Dipole Moment

Yu. Ya. Gotlib and A. A. Gurtovenko

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract—Dielectric relaxation properties of cross-linked polymers, composed of chains possessing longitudinal components of dipole moment, were studied within the framework of a viscoelastic three-dimensional cubic lattice model. The finite intrinsic volume of the polymer network is taken into account by introducing effective internal pressure producing the stretching of network. The model allows for both the external friction of the network and the mutual friction of chains, and considers only the large-scale motions that are significant for the dielectric relaxation of chains with longitudinal components of dipole moment. A time-dependent autocorrelation function for the total dipole moment of the network is obtained for various cross-linking patterns of the polar chains forming the network. The spectrum of relaxation times of the autocorrelation function is analyzed. A characteristic relaxation time is identified with the relaxation time of a chain segment between two adjacent network nodes.