

УДК 541.64:539.199

РЕЛАКСАЦИЯ СТЕПЕНИ ПОРЯДКА В СВОБОДНОСОЧЛЕНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ ИЗ ЖЕСТКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИЗ ГАУССОВЫХ СУБЦЕПЕЙ¹

© 1996 г. Г. М. Головачев, Ю. Я. Готлиб

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

Поступила в редакцию 01.05.95 г.

Получены функции распределения по временам релаксации и временные зависимости степени порядка свободносочлененной цепи из жестких элементов и из гауссовых субцепей при однородной начальной ориентации цепи. Асимптотические зависимости этих величин для обеих динамических моделей при больших временах оказываются сходными. Жесткость элементов цепи сильно влияет на релаксационные свойства цепи в области движений малых масштабов (порядка размеров элементов цепи). В области малых времен для цепи из жестких элементов релаксация степени порядка происходит медленнее, чем для цепи из гауссовых субцепей, что объясняется меньшим вкладом малых времен в функцию распределения. По сравнению с релаксацией ориентации выделенного элемента цепи релаксация степени порядка при однородной начальной ориентации цепи происходит медленнее.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наиболее разработанными являются проблемы таких релаксационных свойств полимерных цепей, которые определяются динамикой линейных функций от средних проекций звеньев на различные направления в пространстве. Эти релаксационные свойства проявляются в диэлектрической релаксации в полимерах, в процессах релаксации полимерных цепей в механических полях, например при растяжении цепи за концы.

В работах [1–5] подробно рассматривали используемую при анализе результатов, полученных методами ЯМР и поляризационной люминесценции, релаксацию квадрата косинуса угла поворота $\langle \cos^2 \theta(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_j \langle \cos^2 \theta_j(t) \rangle$ или корреляционной функции

$$P_2(t) = \frac{3}{2N} \sum_j \left(\langle \cos^2 \theta_j(0) \cos^2 \theta_j(t) \rangle - \frac{1}{3} \right)$$

для выделенного элемента цепи с номером j , усредненную по положению этого элемента. В работах [1–4] подробно описана релаксация указанных величин для модели цепи из гауссовых субцепей (модель Каргина–Слонимского–Рауза), в работе [5] исследована релаксация этих же величин для решеточной модели цепи. Аналитическая теория динамических свойств свободносочленен-

ной цепи из жестких элементов развита в работах [6–8]. В работах [3, 9, 10] установлена связь между динамикой $\langle \cos \theta(t) \rangle$ и $\langle \cos^2 \theta(t) \rangle$, $\langle u_i(t) \rangle$ и $\langle u_i^2(t) \rangle$ для различных моделей полимерных цепей (u_i – проекция элемента цепи на выделенное направление). Во всех упомянутых работах рассматривали релаксацию при случайному возбуждении $\langle \cos^2 \theta_j(t) \rangle$ и $\langle u_j^2(t) \rangle$, т.е. релаксацию в таких процессах, при которых каждое звено цепи отклоняется от равновесного положения независимо от других звеньев.

Однако при изучении ряда явлений (релаксации степени порядка в жидком кристалле, ИК-дихроизма при ориентации полимеров) представляется интерес релаксация степени порядка $S(t) = \frac{3}{2N} \sum_j \left(\langle \cos^2 \theta_j(t) \rangle - \frac{1}{3} \right)$ при однородной (одинаковой для каждого элемента) начальной ориентации элементов цепи. Эта задача является предметом обсуждения настоящей статьи.

В данной работе релаксация степени порядка исследуется для свободносочлененных цепей из жестких элементов и из гауссовых субцепей.

СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ, ОПИСЫВАЮЩАЯ ДИНАМИКУ ЦЕПИ ИЗ ЖЕСТКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Рассматривается свободносочлененная цепь из N элементов длиной l и центров вязкого сопротивления (ЦВС) с коэффициентом трения о внешнюю среду ζ (рис. 1). Жесткость элементов

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5797) и Международного научного фонда (грант № NT9000).

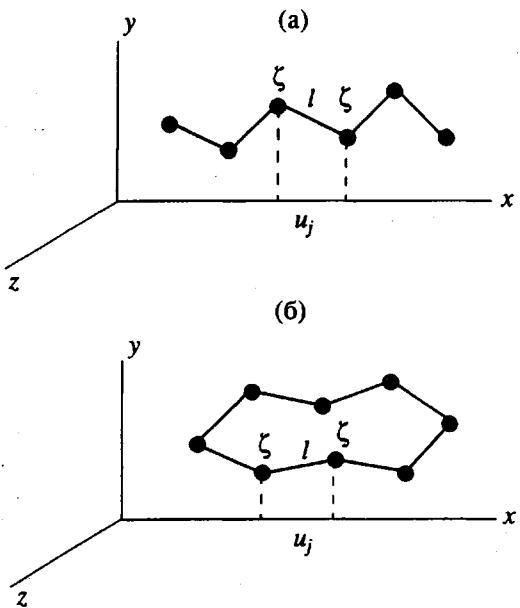


Рис. 1. Модель свободно сочлененной цепи из жестких элементов: а – цепь со свободными концами, б – цепь с периодическими граничными условиями. Ось x – направление преимущественной ориентации элементов цепи.

цепи учитывается с помощью уравнения связи соседних ЦВС

$$u_j^2 + v_j^2 + w_j^2 = l^2, \quad (1)$$

где u_j, v_j, w_j – проекции элемента с номером j на оси x, y, z . Этому уравнению связи соответствуют неопределенные множители Лагранжа λ_j , входящие в уравнения движения для j -го элемента (см. работу [6])

$$\begin{aligned} \zeta \frac{d}{dt} u_j + 2\lambda_j u_j - \lambda_{j-1} u_{j-1} - \lambda_{j+1} u_{j+1} &= \\ = -kT \left(2 \frac{\partial \ln \rho}{\partial u_j} - \frac{\partial \ln \rho}{\partial u_{j-1}} - \frac{\partial \ln \rho}{\partial u_{j+1}} \right), \end{aligned} \quad (2)$$

где $-kT \left(2 \frac{\partial \ln \rho}{\partial u_j} - \frac{\partial \ln \rho}{\partial u_{j-1}} - \frac{\partial \ln \rho}{\partial u_{j+1}} \right)$ – броуновская сила, ρ – функция распределения по конфигурациям цепи.

Предполагается, что до начального момента $t=0$ на полимерную цепь действовало ориентирующее поле квадрупольной симметрии, направленное вдоль оси x , в результате чего все $\langle u_j^2(t) \rangle$ приняли одинаковое, равновесное в поле значение. В начальный момент поле снимается и про-

исходит релаксация к изотропному состоянию. Начальные условия:

$$\begin{aligned} \langle u_j^2(0) \rangle &= \langle u_k^2(0) \rangle = A + \frac{l^2}{3}, \\ \langle u_j(0) \rangle &= \langle u_k(0) \rangle = 0, \\ \langle u_j(0) u_k(0) \rangle &= 0, \quad j \neq k \end{aligned} \quad (3)$$

Так как ориентирующее поле обладает квадрупольной симметрией и было направлено вдоль оси x , функция распределения явно зависит только от проекций элементов u_j , и правая часть уравнений движений (2) для проекций v_j, w_j обращается в нуль.

Для получения уравнений, содержащих $\langle u_j^2 \rangle$, необходимо умножить уравнение (2) на u_j и усреднить по всем возможным значениям проекций u_j с функцией распределения ρ

$$\begin{aligned} \zeta \frac{d}{dt} \langle u_j^2 \rangle + 2 \langle \lambda_j u_j^2 \rangle - \langle \lambda_{j-1} u_{j-1} u_j \rangle - \langle \lambda_{j+1} u_{j+1} u_j \rangle &= \\ = -kT \int_{-l}^l \dots \int_{-l}^l \rho u_j \left(2 \frac{\partial \ln \rho}{\partial u_j} - \frac{\partial \ln \rho}{\partial u_{j-1}} - \frac{\partial \ln \rho}{\partial u_{j+1}} \right) du_1 \dots du_N \end{aligned} \quad (4)$$

Аналогичный вид имеют уравнения для средних квадратов проекций $\langle v_j^2 \rangle, \langle w_j^2 \rangle$, только их правая часть равна нулю. Определяя из уравнений (1), (2), (4) множители λ_j и вычисляя с помощью интегрирования по частям интегралы в правой части выражения (4), получаем уравнение, определяющее динамику $\langle u_j^2 \rangle$

$$\tau_0 \frac{d}{dt} \langle u_j^2 \rangle + 12 \langle u_j^2 \rangle - 4 \langle u_j u_{j-1} \rangle - 4 \langle u_j u_{j+1} \rangle = 4l^2, \quad (5)$$

где введено обозначение $\tau_0 = \zeta l^2/kT$. В это уравнение входят не только функции $\langle u_j^2 \rangle$, но и функции $\langle u_j u_{j-1} \rangle$, также являющиеся моментами второго порядка. Динамические уравнения для $\langle u_j u_{j-1} \rangle$ выводятся способом, описанным выше. Система уравнений, полностью определяющая динамику моментов второго порядка цепи из жестких элементов, имеет вид

$$\begin{aligned} \tau_0 \frac{d}{dt} \langle u_j^2 \rangle + 12 \langle u_j^2 \rangle - 4 \langle u_j u_{j-1} \rangle - 4 \langle u_j u_{j+1} \rangle &= 4l^2 \\ \tau_0 \frac{d}{dt} \langle u_j u_{j-1} \rangle + 4 \langle u_j u_{j-1} \rangle + 4 \langle u_j u_{j+1} \rangle - 3 \langle u_j^2 \rangle - \\ - 3 \langle u_{j-1}^2 \rangle - 2 \langle u_{j-1} u_{j+1} \rangle - 2 \langle u_j u_{j-2} \rangle &= -2l^2 \\ \tau_0 \frac{d}{dt} \langle u_j u_k \rangle + 8 \langle u_j u_k \rangle - 2 \langle u_{j-1} u_k \rangle - \\ - 2 \langle u_{j+1} u_k \rangle - 2 \langle u_j u_{k-1} \rangle - 2 \langle u_j u_{k+1} \rangle &= 0, \quad |j - k| \geq 2 \end{aligned} \quad (6)$$

Были рассмотрены два случая строения цепи: цепь с периодическими граничными условиями (примером которой служит цепь, замкнутая в кольцо) и цепь со свободными концами (рис. 1). Системы уравнений (6), описывающие динамику таких цепей, различаются только последними уравнениями. Проведенные вычисления показывают, что для длинных цепей ($N \rightarrow \infty$) релаксация степени порядка не зависит от граничных условий. При однородном начальном возмущении для цепи с периодическими граничными условиями (состоящей из $2N$ элементов) в любой момент времени выполняются условия

$$\langle u_j^2 \rangle = \langle u_k^2 \rangle, \quad \langle u_j u_k \rangle = \langle u_{j+p} u_{j+p} \rangle \quad (7)$$

$$j, k, p = 1 \dots 2N$$

Обозначим

$$\Psi_0 = \langle u_j^2 \rangle - \frac{l^2}{3} \quad \Psi_1 = \langle u_j u_{j+1} \rangle$$

$$\Psi_k = \langle u_j u_{j+k} \rangle \quad \Psi_N = \langle u_j u_{j+N} \rangle,$$

при этом из $\langle u_j^2 \rangle$ вычтено равновесное значение $\frac{l^2}{3}$.

С учетом однородности моментов (7) система (6), описывающая динамику моментов второго порядка в цепи из жестких элементов с периодическими граничными условиями, примет вид

$$\begin{aligned} \tau_0 \frac{d}{dt} \Psi_0 + 12\Psi_0 - 8\Psi_1 &= 0 \\ \tau_0 \frac{d}{dt} \Psi_1 + 8\Psi_1 - 6\Psi_0 - 4\Psi_2 &= 0 \\ \tau_0 \frac{d}{dt} \Psi_2 + 8\Psi_2 - 4\Psi_1 - 4\Psi_3 &= 0 \\ &\dots \\ \tau_0 \frac{d}{dt} \Psi_j + 8\Psi_j - 4\Psi_{j-1} - 4\Psi_{j+1} &= 0 \\ &\dots \\ \tau_0 \frac{d}{dt} \Psi_N + 8\Psi_N - 8\Psi_{N-1} &= 0 \end{aligned} \quad (8)$$

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ВРЕМЕНАМ РЕЛАКСАЦИИ СТЕПЕНИ ПОРЯДКА ЦЕПИ ИЗ ЖЕСТКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Представим неизвестные функции $\Psi_0 \dots \Psi_j \dots \Psi_N$ в виде разложения по нормальным координатам (модам)

$$\Psi_j(t) = \sum_{p=0}^N C_{jp} \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right), \quad (9)$$

где C_{ip} – коэффициенты разложения, τ_p – времена релаксации моды с номером p . Мода с $p = 0$ определяет движение цепи как целого, и ее можно исключить из суммы. Данному разложению соответствует представление временной зависимости степени порядка $S(t)$ в виде

$$S(t) = S(0) \sum_{p=1}^N L(\tau_p) \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \quad (10a)$$

в случае дискретного спектра и

$$S(t) = S(0) \int_{\tau_{\min}}^{\infty} L(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d \ln \tau \quad (10b)$$

в случае сплошного спектра (в пределе $N \rightarrow \infty$), τ_{\min} – минимальное время в спектре времен релаксации цепи, $L(\tau)$ – нормированная функция распределения по временам релаксации.

Из теории линейного отклика [11] известно, что релаксационное поведение исследуемой цепи связано с поведением этой же цепи под действием периодического во времени внешнего возмущения, вызываемого обобщенной внешней периодической силой $F \exp(i\omega t)$ с частотой ω . Компоненты F_0, \dots, F_N силы F связаны с начальными условиями (3). Из системы (8) определена комплексная податливость $J(i\omega) = \frac{\Psi_0(i\omega)}{F_0}$

$$J(i\omega) = \frac{\pi}{12} \left(\frac{i\omega\tau_0}{1 - \frac{8}{\pi} \int_0^\pi \frac{\sin^2 \varphi}{i\omega\tau_0 + 8(1 - \cos \varphi)} d\varphi} \right)^{-1} \quad (11)$$

Выражение (11) справедливо как для цепи с периодическими граничными условиями, так и для цепи с разомкнутыми концами. Из формулы (11), применяя теорему Кирквуда–Фуосса [12], получаем выражение для функции распределения по временам релаксации $L_{rig}(\tau)$ для степени порядка $S(t)$ полимерной цепи из жестких элементов

$$L_{rig}(\tau) = L_0 \sqrt{\frac{\tau_0}{\tau} - \frac{1}{16} \left(\frac{\tau_0}{\tau} \right)^2}, \quad \tau_{\min} = \frac{\tau_0}{16}, \quad (12)$$

где L_0 – нормирующий множитель, обеспечивающий равенство

$$\int_{\tau_{\min}}^{\infty} L(\tau) d \ln \tau = 1 \quad (13)$$

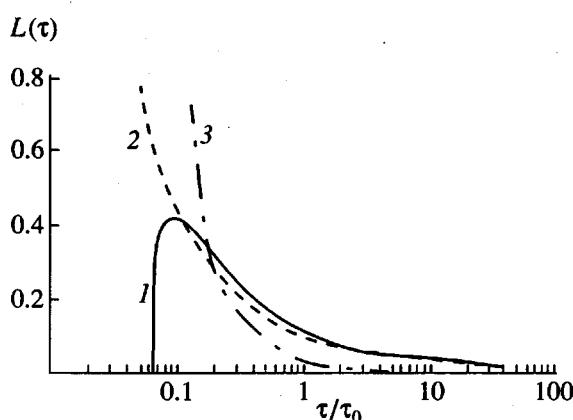


Рис. 2. Нормированная функция распределения по временам релаксации степени порядка. 1 – цепь из жестких элементов; 2 – цепь из гауссовых субцепей, однородная начальная ориентация элементов; 3 – цепь из гауссовых субцепей, релаксация выделенного элемента (метки).

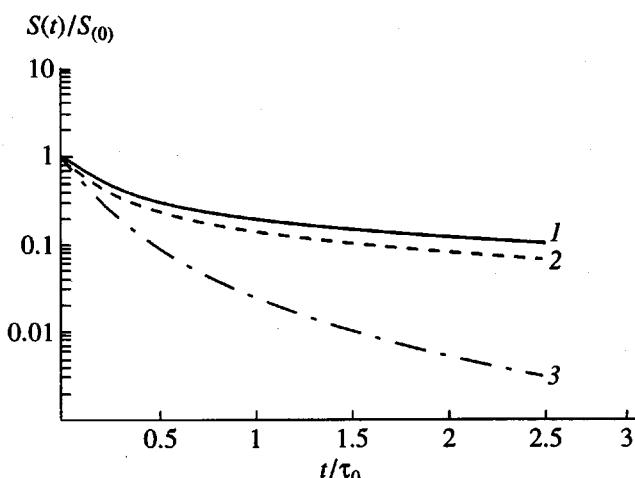


Рис. 3. Временная зависимость степени порядка. 1 – цепь из жестких элементов; 2 – цепь из гауссовых субцепей, однородная начальная ориентация элементов; 3 – цепь из гауссовых субцепей, релаксация выделенного элемента (метки).

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ВРЕМЕНАМ РЕЛАКСАЦИИ СТЕПЕНИ ПОРЯДКА ЦЕПИ ИЗ ГАУССОВЫХ СУБЦЕПЕЙ

Рассматриваемая модель (модель Каргина–Слонимского–Рауза) состоит из центров вязкого трения, соединенных пружинками, имеющими коэффициент энтропийной упругости K . Для нахождения степени порядка используем приближение

$$S(t) = \frac{3}{2N} \sum_{p=1}^N \left(\frac{\langle u_p^2(t) \rangle}{\langle l_g^2 \rangle} - \frac{1}{3} \right), \quad (14)$$

где $\langle l_g^2 \rangle = \frac{kT}{K}$ – средний квадрат длины гауссового сегмента в изотропном состоянии, выбором K обеспечивается равенство $\langle l_g^2 \rangle = l^2$, где l – длина элемента цепи из жестких звеньев.

В настоящей работе исследуется временная зависимость степени порядка при релаксации из такого состояния, при котором все элементы одинаково ориентированы внешним полем. Решены уравнения движения [1–3] цепи из гауссовых субцепей со свободными концами и с периодическими граничными условиями при релаксации из такого же начального состояния (3), как и для рассмотренной выше релаксации цепи из жестких элементов. Для функции распределения по временам релаксации получено выражение

$$L_g(\tau) = L_0 \left[\frac{24\tau}{\tau_0} - 1 \right]^{-0.5}, \quad \tau_{\min} = \frac{\tau_0}{24}, \quad (15)$$

где L_0 – нормировочный множитель, обеспечивающий выполнение условия (13).

Для временной зависимости $S(t)$ имеем

$$S(t) = S(0) \int_{\tau_0/24}^{\infty} L_0 \left[\frac{24\tau}{\tau_0} - 1 \right]^{-0.5} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\ln\tau \quad (16)$$

СРАВНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены полученные зависимости $L(\tau)$ (формулы (12), (15)) и приведенный в работе [3] результат для функции распределения по временам релаксации корреляционной функции P_2 при релаксации выделенного элемента цепи. На рис. 3 показаны временные зависимости степени порядка (выражение (10б)) для каждой модели.

Сопоставление $L(\tau)$ для цепей из жестких элементов $L_{rig}(\tau)$ и из гауссовых субцепей $L_g(\tau)$ показывает, что в области больших времен релаксации ($\tau \rightarrow \infty$) $L(\tau)$ характеризуются одинаковым асимптотическим поведением $L(\tau) \sim \tau^{-0.5}$, поскольку в области крупномасштабных движений (с временами релаксации, определяемыми размерами цепи) динамическое поведение любой полимерной цепи не зависит от детального строения звеньев и аналогично поведению цепи из гауссовых субцепей.

В области мелкомасштабных движений с временами релаксации, близкими к τ_{\min} , функции распределения имеют существенное отличие. Минимальное время релаксации в цепи из гауссовых субцепей совпадает с временем вращательной релаксации $\tau = \frac{\tau_0}{24}$ отдельной упругой гантели. Функция $L_g(\tau)$ при $\tau = \tau_{\min}$ имеет интегрируемую

сингулярность с асимптотическим поведением $L_g(\tau) \sim (\tau - \tau_{\min})^{-0.5}$. Функция $L_{rig}(\tau)$ обращается в нуль при τ_{\min} и имеет максимум при $\tau = \frac{\tau_0}{12}$. Время релаксации, при котором $L_{rig}(\tau)$ имеет максимум, совпадает с временем вращательной релаксации $\tau = \frac{\tau_0}{12}$ отдельной жесткой гантели. Для цепи из жестких элементов существует интервал времен релаксации, меньших времени вращательной релаксации отдельного элемента. Это объясняется тем, что возможны коллективные движения, при которых соседние элементы ускоряют вращение каждого звена. Однако такие движения не дают существенного вклада в релаксацию $S(t)$, поскольку вклад соответствующих времен в $L_{rig}(\tau)$ мал.

Функция распределения по временам релаксации корреляционной функции P_2 для цепи из гауссовых субцепей при случайному возбуждении одного элемента [3] имеет асимптотическое поведение в области $\tau \rightarrow \infty$ $L_{P_2}(\tau) \sim \tau^{-1}$ в отличие от рассмотренного нами случая релаксации из состояния, в котором все элементы ориентированы полем, т.е. вклад больших τ в однородную релаксацию больше, чем вклад в релаксацию одного сегмента.

Все указанные закономерности проявляются и во временной зависимости $S(t)$. Разупорядочение однородной начальной ориентации цепи при больших t происходит значительно медленнее, чем релаксация выделенного элемента цепи.

В области малых времен степень порядка цепи из жестких элементов релаксирует медленнее по сравнению со степенью порядка цепи из гауссовых субцепей. Начальные наклоны $S(t)$

$$\tau_i = -S(0) \left[\left(\frac{d}{dt} S(t) \right) \Big|_{t=0} \right]^{-1}$$

связаны соотношением $\tau_{i, rig} = 2\tau_{i, g}$.

В силу равных асимптотических зависимостей $L(\tau)$ в области больших времен временное поведение $S(t)$ для двух моделей одинаково. Этому соответствует сходный наклон кривых $S(t)$ на рис. 3.

Следует также отметить, что релаксация степени порядка при больших t происходит достаточно медленно: $S(t) \sim t^{-0.5}$. Это отражается на величине среднего времени релаксации для длинных цепей. Действительно, $\langle \tau \rangle = \int_{\tau_{\min}}^{\infty} L(\tau) \tau d \ln \tau$, и данная величина при $N \rightarrow \infty$ расходится, а при учете конечной длины цепи $\tau_{\max} \sim N^2$, и $\langle \tau \rangle \sim N$, т.е. зависит от ММ цепи. Эта зависимость более сильная, чем при релаксации возбуждения одного элемента цепи, для которого $\langle \tau \rangle \sim \ln N$.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что жесткость элементов цепи существенно влияет на динамическое ориентационное поведение полимерной цепи в области малых времен (область движений масштабов порядка нескольких элементов цепи) и не оказывает влияния в области больших времен (область движений масштабов, сравнимых с размерами цепи).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хазанович Т.Ф. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 1. С. 112.
- Ullman R. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 6. P. 3161.
- Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986. С. 51. С. 177.
- Gotlib Yu.Ya., Neelov I.M., Torchinsky I.A., Shevelev V.A. // Acta Polymerica. 1989. V. 40. № 10. P. 1445.
- Gotlib Yu.Ya., Neelov I.M., Torchinsky I.A., Shevelev V.A. // Makromol. Chem., Theory Simul. 1993. V. 2. № 1. P. 1.
- Gotlib Yu.Ya., Darinsky A.A., Klushin L.I., Neelov I.M. // Acta Polymerica. 1984. V. 35. № 2. P. 124.
- Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин А.В., Нелев И.М. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 18.
- Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин А.В., Нелев И.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1148.
- Perico A., Guenza M. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 6. P. 3103.
- Gotlib Yu.Ya. // Pure and Appl. Chem. 1984. V. 56. № 10. P. 1445.
- Куни Ф.М. Статистическая физика и термодинамика. М.: Наука, 1981. С. 281.
- Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 72.

Relaxation of Order in Freely Jointed Polymer Chains Composed of Rigid Elements or Gaussian Subchains

G. M. Golovachev and Yu. Ya. Gotlib

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

Abstract—Distribution functions for relaxation times and plots of variation of the degree of order with time were derived for the freely jointed chain composed of rigid elements or Gaussian subchains under the assumption of a uniform initial orientation of the chain. For both quantities in both dynamic models, the asymptotic dependences are similar at long times. Rigidity of the elements composing the chain shows a strong effect on the relaxation properties of the chain in the region of small-scale motion (about the size of the chain elements). In the region of short times, the relaxation of the degree of order is slower for the chain composed of rigid elements than of the chain composed of Gaussian subchains. This fact is explained by the smaller contribution to the distribution function associated with shorter times. As compared with the relaxation of orientation of an isolated chain element, relaxation of the degree of order proceeds slower when the initial orientation of the chain is uniform.