

УДК 541.64:539.199

## РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЖЕСТКИХ СТЕРЖНЕЙ, ВНEDРЕННЫХ В ПОЛИМЕРНУЮ СЕТКУ<sup>1</sup>

© 2005 г. Ю. Я. Готлиб\*, А. А. Лезова\*\*, И. А. Торчинский\*,  
В. П. Тощевиков\*, В. А. Шевелев\*

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

\*\*Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

Поступила в редакцию 19.07.2004 г.

Принята в печать 22.02.2005 г.

Построена теория релаксационных свойств, проявляющихся в диэлектрической релаксации, для жестких стержней, обладающих дипольным моментом и внедренных в полимерную сетку. Рассмотрена динамика коротких или сравнимых с контурной длиной полимерной цепи между узлами стержней. Получены частотные зависимости диэлектрической проницаемости. Исследованы зависимости формы релаксационного спектра и времен релаксации от соотношения длины стержня и сегментов цепи между узлами, соотношения коэффициентов трения на единицу длины стержня и сегментов цепи, а также от натяжения сетки, характеризуемого отношением среднего расстояния между узлами к среднеквадратичной длине цепи. Рассмотрены два случая: цепь с контурной длиной, значительно превышающей длину стержня, и сравнительно короткая цепь. Для короткой цепи имеет место сильная немонотонная зависимость времен релаксации от длины стержня при заданном натяжении, которая объясняется конкуренцией двух факторов: повышением трения участка цепи со стержнем и увеличением статистической упругости участков цепи, окаймляющих стержень, при удлинении стержня.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы успешно развиваются исследования структуры и динамики сетчатых полимерных гелей с внедренными в них жесткими, палочкообразными частицами, в том числе жесткими, стержнеобразными молекулами полиэлектролитов [1, 2]. Внедренные в гель стержнеобразные частицы могут приводить к изменению его вязкоупругих свойств, что может быть полезно при использовании гелей как суперабсорбентов, при применении гелей в медицине, промышленности, сельском хозяйстве [3].

Внедрение стержнеобразных частиц в гель может привести к изменению их механических релаксационных свойств, диэлектрической релак-

сации, ЯМР, динамического рассеяния света, поляризованной люминесценции и т.д. В наших предыдущих работах [4–6] при исследовании динамики сетчатых систем с внедренными стержнеобразными частицами рассматривался случай достаточно большой концентрации таких стержней, длина которых сопоставима с размерами цепей между узлами или размерами элементарной ячейки сетки или даже превышает эти размеры (случай “длинных” стержней). Была использована динамическая модель трехмерной регулярной гауссовой сетки с жесткими стержнями, упруго взаимодействующими с гелем. В модели учитывалась собственная упругость геля на масштабах порядка длины стержня, сопоставимых со средним расстоянием между стержнями. Такая модель может быть также применена и в случае, когда внедренные макромолекулы, слипаясь, образуют жесткие агрегаты, длина которых превосходит среднее расстояние между узлами реальной густо сшитой сетки. В работах [4–6] рассматривались релаксационные движения, минимальный масштаб которых имеет порядок средней длины

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 02-03-33132, 05-03-32332), Федеральной целевой программы “Интеграция” (Б 0027), фонда INTAS (гранты 00-445, 04-83-2912), ESF-program STIPOMAT, Фонда содействия отечественной науке.

E-mail: yugotlib@imc.macro.ru (Готлиб Юлий Яковлевич).

цепи, соединяющей соседние узлы, т.е. порядка длины стержня. Тогда роль мелкомасштабных, внутрицепных движений [7] мала, и их вклад не рассматривался.

Другая ситуация возникает в случае коротких стержней (относительно размеров цепей между узлами), которые могут сорбироваться на цепях. При этом участки цепи между концом стержня, блокирующего часть цепи, и ближайшим узлом сетки достаточно длинны, и следует учитывать внутрицепные движения. Теоретический анализ динамики коротких стержней, внедренных в цепи сетки, интересен также в связи с экспериментальными исследованиями релаксационных свойств меченых макромолекул в гелях методами поляризованной люминесценции, ядерной магнитной релаксации и диэлектрической релаксации жестких полярных включений.

В работах [4–6] показано, что в простейшей модели однородной сетки с регулярным распределением стержней возникает спектр времен релаксации коллективных мод движения, состоящий из трех ветвей, в которых учитывается движение узлов цепи. В то же время в такой трехмерной сеточной модели проявляются внутренние моды, отвечающие поступательному и вращательному движению стержней при неподвижных узлах сетки и при заданном среднем расстоянии между ними. Таким образом, даже в сетке с подвижными узлами существует класс движений при неподвижных узлах. При анализе таких движений фактически рассматривается не трехмерная сетка, а “квазидимерный” участок, трактуемый как линейная цепь между соседними узлами.

Движения в участке сетки между узлами, фиксированными на заданном расстоянии друг от друга, изучаются в настоящей работе. Будет исследована зависимость динамических свойств системы от степени натяжения сетки, т. е. будут учтены эффект набухания и постоянство среднего объема сетки. В настоящей работе используется метод [8], позволяющий рассматривать свободные жесткие стержнеобразные частицы в виде квазиупругих гантелеей со среднеквадратичной длиной, равной длине стержня, и с теми же временами вращательной и поступательной диффузии, что и у моделируемых стержнеобразных частиц. Силы реакции жестких связей заменяются их ус-

редненными значениями при условии постоянства длины стержня. Физический смысл этой замены заключается во введении среднего значения множителей Лагранжа, определяемых реакцией связей в жестких стержнях. Для трехмерной сетки условие постоянства длины стержня ведет к зависимости константы упругости квазиупругой гантели, моделирующей стержень, от упругости участков цепей, соединяющих стержень с узлами сетки, и от среднего расстояния между узлами.

Динамические свойства выделенного элемента полимерной цепи (например, участка, содержащего люминесцентную метку, или участка, блокированного внедренным жестким стержнем) характеризуются разными корреляционными функциями в зависимости от рассматриваемой физической величины [9]. В случае диэлектрической релаксации экспериментально наблюдаемыми величинами являются действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, чье частотное поведение определяется видом корреляционной функции  $P_1(t) = \langle \cos\theta(t) \rangle$ , где  $\theta(t)$  – угол поворота дипольного момента, связанного с выделенным элементом, за время  $t$ , или коррелятора  $G(t) = \frac{\langle u(t)u(0) \rangle}{\langle u(0)^2 \rangle}$ , где  $u(t)$  – проекция элемента

[9]. В случае жесткой связи выделенного элемента с люминесцентной меткой или межъядерного вектора, движение которого проявляется в ядерной магнитной релаксации, закономерности поляризованной люминесценции и ЯМР определя-

ются коррелятором  $P_2(t) = \frac{\langle 3\cos^2(\theta(t)) - 1 \rangle}{2}$ , где  $\theta(t)$  – угол поворота осциллятора излучения метки или межъядерного вектора [9, 10].

В работе [11] нами рассматривалась динамика гибкой гауссовой цепи с квазиупругим “включением”, т.е. элементом с коэффициентами упругости и трения, отличающимся от соответствующих коэффициентов “стандартного” сегмента цепи. При этом, однако, не были учтены эффекты, обусловленные натяжением цепи в сетке, и влияние натяжения на эффективную упругость включения, имитирующего жесткий стержень.

### ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЦЕПИ С ВКЛЮЧЕНИЕМ В ВИДЕ СТЕРЖНЯ ПРИ ФИКСИРОВАННЫХ КОНЦАХ ЦЕПИ

Структура гибкой цепи со стержнем, включенным в середину цепи, длина  $l$  и коэффициент трения которого отличаются от таковых для "стандартных" сегментов цепи, изображена на рис. 1. Свободный стержень (не взаимодействующий с гелем) моделируется квазиупругой гантелью с теми же характерными временами поступательной и вращательной диффузии, что и у жесткой частицы той же длины. Согласно работе [8], вводится эффективный коэффициент внутреннего трения  $\zeta_{in}$  в уравнения движения центров вязкого трения гантели, моделирующей стержень, при отношении  $\frac{\zeta_{in}}{\zeta_{free}} = 0.25$ , где  $\zeta_{rod}^{free}$  – коэффициент внешнего трения (одного шарика) квазиупругой гантели. Предполагается, что значение приведенного отношения сохраняется и при включении стержня в гибкую цепь. При этом эффективная константа упругости свободной гантели, моделирующей свободный стержень, определяется, как и для отдельной гауссовой субцепи со среднеквадратичной длиной  $l$ , соотношением

$$K_0 = \frac{3kT}{l^2} \quad (1)$$

Константа упругости  $K_{rod}$  того же стержня, включенного в цепь с заданным расстоянием между концами, находится из условия, что сумма средних квадратов проекций стержня на оси координат, равная  $l^2$ , не меняется при натяжении цепи.

### УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ ДЛЯ ГИБКОЙ ЦЕПИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ЖЕСТКИЙ СТЕРЖЕНЬ

Для цепи из  $N_0 + 1$  сегментов с концами, закрепленными в точках  $\pm \frac{h}{2}$  (в проекции на ось  $X$ ), и гантели, моделирующей стержень, уравнения движения имеют вид

$$\zeta \frac{dx_1}{dt} + K\left(2x_1 - x_2 - \frac{h}{2}\right) = F_{6p}^1$$

$$\zeta \frac{dx_2}{dt} + K(2x_2 - x_1 - x_3) = F_{6p}^2$$

.....

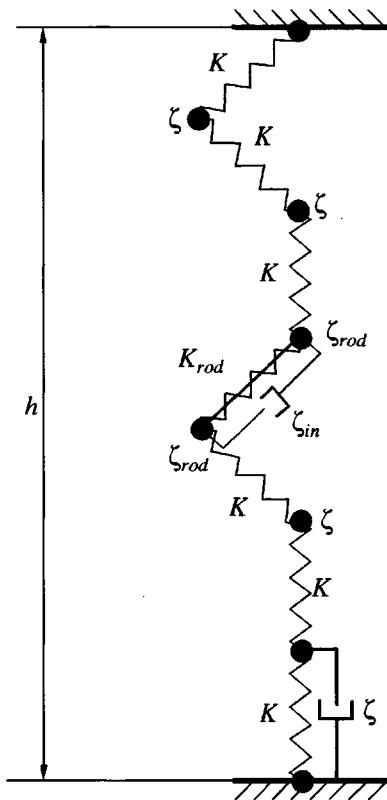


Рис. 1. Динамическая модель жесткого стержня, включенного в цепь между узлами сетки.

$$\zeta_{rod} \frac{dx_{N/2}}{dt} + \zeta_{in} \left( \frac{dx_{N/2}}{dt} - \frac{dx_{N/2+1}}{dt} \right) + K(x_{N/2} - x_{N/2-1}) +$$

$$+ K_{rod}(x_{N/2} - x_{N/2+1}) = F + F_{6p}^{N/2}$$

$$\zeta_{rod} \frac{dx_{N/2+1}}{dt} + \zeta_{in} \left( \frac{dx_{N/2+1}}{dt} - \frac{dx_{N/2}}{dt} \right) + \dots \quad (2)$$

$$+ K_{rod}(x_{N/2+1} - x_{N/2}) + K(x_{N/2+1} - x_{N/2+2}) =$$

$$= -F + F_{6p}^{N/2+1}$$

.....

$$\zeta \frac{dx_{N-1}}{dt} + K(2x_{N-1} - x_N - x_{N-2}) = F_{6p}^{N-1}$$

$$\zeta \frac{dx_N}{dt} + K\left(2x_N - x_{N-1} + \frac{h}{2}\right) = F_{6p}^N,$$

где  $K$  – коэффициент упругости сегмента цепи;  $\zeta$  и  $\zeta_{rod}$  – коэффициенты трения сегмента цепи и участка цепи, содержащего жесткий стержень со-

ответственно;  $F$  – внешние силы, приложенные к этому участку, а  $F_{\text{бр}}^j = -kT \frac{\partial \ln(\Psi)}{\partial X_j}$  – броуновские силы, определяемые функцией распределения  $\Psi(x_1, x_N)$  [9, 12]. Стержень включен между центрами вязкого трения с номерами  $\frac{N}{2}$  и  $\frac{N}{2} + 1$ . В рассматриваемом случае  $\pm F = F_0 \exp(i\omega t)$  – периодические во времени силы, действующие на диполь, направленный вдоль стержня, со стороны внешнего электрического поля. Реакция на периодические силы, действующие на жесткий стержень, позволяет вычислить диэлектрическую проницаемость, соответствующую дипольному моменту стержня [9, 13].

Уравнения для средних значений отклонений координат  $\langle x_j \rangle = \langle x_j - x_{j(\text{eqv})} \rangle$  от положений равновесия

$\left( x_{j(\text{eqv})} = \frac{h}{2} \left( 1 - \frac{2j}{N+1} \right) \right)$  для той же цепи имеют вид

$$\zeta \frac{d\langle x_1 \rangle}{dt} + K(2\langle x_1 \rangle - \langle x_2 \rangle) = 0$$

$$\zeta \frac{d\langle x_2 \rangle}{dt} + K(2\langle x_2 \rangle - \langle x_3 \rangle - \langle x_1 \rangle) = 0$$

$$\zeta_{\text{rod}} \frac{d\langle x_{N/2} \rangle}{dt} + \zeta_{\text{in}} \left( \frac{d\langle x_{N/2} \rangle}{dt} - \frac{d\langle x_{N/2+1} \rangle}{dt} \right) +$$

$$+ K(\langle x_{N/2} \rangle - \langle x_{N/2-1} \rangle) + K_{\text{rod}}(\langle x_{N/2} \rangle - \langle x_{N/2+1} \rangle) = F$$

$$\zeta_{\text{rod}} \frac{d\langle x_{N/2+1} \rangle}{dt} + \zeta_{\text{in}} \left( \frac{d\langle x_{N/2+1} \rangle}{dt} - \frac{d\langle x_{N/2} \rangle}{dt} \right) + \quad (3)$$

$$+ K_{\text{rod}}(\langle x_{N/2+1} \rangle - \langle x_{N/2} \rangle) +$$

$$+ K(\langle x_{N/2+1} \rangle - \langle x_{N/2+2} \rangle) = -F$$

$$\zeta \frac{d\langle x_{N-1} \rangle}{dt} + K(2\langle x_{N-1} \rangle - \langle x_N \rangle - \langle x_{N-2} \rangle) = 0$$

$$\zeta \frac{d\langle x_N \rangle}{dt} + K(2\langle x_N \rangle - \langle x_{N-1} \rangle) = 0$$

Средние значения  $F_{\text{бр}}$  в правой части системы (3) равны нулю.

Систему (3) можно привести к удобному для дальнейших преобразований виду, выделяя в левой части уравнения для однородной цепи:

$$\zeta \frac{d\langle x_1 \rangle}{dt} + K(2\langle x_1 \rangle - \langle x_2 \rangle) = 0$$

.....

$$\zeta \frac{d\langle x_{N/2} \rangle}{dt} + K(2\langle x_{N/2} \rangle - \langle x_{N/2-1} \rangle - \langle x_{N/2+1} \rangle) = \tilde{F}_{N/2} \quad (4)$$

$$\zeta \frac{d\langle x_{N/2+1} \rangle}{dt} + K(2\langle x_{N/2+1} \rangle - \langle x_{N/2+2} \rangle - \langle x_{N/2} \rangle) = \\ = -\tilde{F}_{N/2+1}$$

.....

$$\zeta \frac{d\langle x_N \rangle}{dt} + K(2\langle x_N \rangle - \langle x_{N-1} \rangle) = 0,$$

где

$$\tilde{F}_{N/2} = F + (K - K_{\text{rod}})(\langle x_{N/2} \rangle - \langle x_{N/2+1} \rangle) + \\ + (\zeta - \zeta_{\text{rod}}) \frac{d\langle x_{N/2} \rangle}{dt} - \zeta_{\text{in}} \left( \frac{d\langle x_{N/2} \rangle}{dt} - \frac{d\langle x_{N/2+1} \rangle}{dt} \right),$$

а

$$\tilde{F}_{N/2+1} = -F - (K - K_{\text{rod}})(\langle x_{N/2} \rangle - \langle x_{N/2+1} \rangle) + \\ + (\zeta - \zeta_{\text{rod}}) \frac{d\langle x_{N/2+1} \rangle}{dt} + \zeta_{\text{in}} \left( \frac{d\langle x_{N/2} \rangle}{dt} - \frac{d\langle x_{N/2+1} \rangle}{dt} \right)$$

В системе (4) левая часть отвечает системе уравнений для однородной цепи, а  $\tilde{F}_{N/2}$  и  $\tilde{F}_{N/2+1}$  имеют смысл обобщенных сил. Эти силы сами являются функциями от координат и приложенных внешних сил.

Решение системы (4) находится с помощью ортогонализированного преобразования  $\langle x_j \rangle = \sum_{k=1}^N A_{jk} Q_k$ , где  $Q_k$  – нормальные координаты, а  $A_{jk} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin\left(\frac{j\pi k}{N+1}\right)$ . Система уравнений для нормальных координат приводится к виду

$$\zeta \frac{dQ_k}{dt} + K\lambda_k Q_k - F_k^* = 0 \quad (5)$$

Здесь  $F_k^* = \sum_j A_{jk} \tilde{F}_j$ , а  $\lambda_k = 2 \left( 1 - \cos\left(\frac{j\pi k}{N+1}\right) \right)$  – собственные числа, определяющие спектр вре-

мен релаксации рассматриваемой полимерной системы  $\tau_k = \left(\frac{\zeta}{2K}\right)\lambda_k^{-1}$ .

В случае периодических сил  $F = F_0 \exp(i\omega t)$ , решение для нормальных координат в поле сил ищется в виде  $Q_k = Q_0 \exp(i\omega t)$ , и из выражения (5) следует соотношение

$$Q_k = \frac{\sum A_{kj} \tilde{F}_j}{i\omega\zeta + K\lambda_k} \quad (6)$$

Соответственно, находим

$$\langle x_p \rangle = \sum_j \sum_k \frac{A_{pj} A_{jk} \tilde{F}_j}{i\omega\zeta + K\lambda_k}.$$

С учетом того, что все  $\tilde{F}_j = 0$ , кроме  $\tilde{F}_{N/2}$  и  $\tilde{F}_{N/2+1}$ , для выделенного элемента цепи (стержня) получаются следующие выражения для  $\langle x_{N/2} \rangle$  и  $\langle x_{N/2+1} \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle x_{N/2} \rangle &= \sum_k \frac{A_{N/2,k}^2 \tilde{F}_{N/2} + A_{N/2,k} A_{N/2+1,k} \tilde{F}_{N/2+1}}{i\omega\zeta + K\lambda_k} \\ \langle x_{N/2+1} \rangle &= \sum_k \frac{A_{N/2,k} A_{N/2+1,k} \tilde{F}_{N/2} + A_{N/2+1,k}^2 \tilde{F}_{N/2+1}}{i\omega\zeta + K\lambda_k} \end{aligned}$$

Таким образом, для неоднородной цепи находятся уравнения, связывающие  $\langle x_{N/2} \rangle$  и  $\langle x_{N/2+1} \rangle$  с  $\tilde{F}_{N/2}$  и  $\tilde{F}_{N/2+1}$ , которые в свою очередь являются функциями внешней силы  $F$  и пары координат  $\langle x_{N/2} \rangle$  и  $\langle x_{N/2+1} \rangle$ . Из симметрии задачи следует, что  $\tilde{F}_{N/2} = -\tilde{F}_{N/2+1}$  и  $\langle x_{N/2} \rangle = -\langle x_{N/2+1} \rangle$ . При учете этих равенств выражение для частотной зависимости средней проекции стержня  $u_0 = \langle x_{N/2} \rangle - \langle x_{N/2+1} \rangle$  приобретает вид

$$u_0(\omega) = \sum_k \frac{(A_{N/2} - A_{N/2+1})^2 \tilde{F}_{N/2}}{i\omega\zeta + K\lambda_k}$$

Величина приведенной комплексной диэлектрической проницаемости  $\frac{\varepsilon(i\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$  определяет-ся отношением  $\frac{u_0(\omega)}{u_0(0)}$  [11]. Эти величины могут быть найдены из выражений для  $\langle x_{N/2} \rangle$ ,  $\langle x_{N/2+1} \rangle$ .

При заданной контурной длине цепи между узлами  $L$ , основными параметрами задачи являются длина стержня  $l$  и сегмента цепи  $l_{\text{seg}}$ , величины трения на единицу длины стержня  $\eta_{\text{rod}}$  и сегмента  $\eta_{\text{seg}}$ , а также расстояние между узлами  $h$  как мера натяжения цепи в полимерной сетке (в геле).

Для нахождения зависимости эффективной равновесной константы упругости стержня в цепи, т.е. средней величины множителей Лагранжа (при  $l^2 = \text{const}$ ), от упругости цепей, соединяющих стержень с ближайшими узлами, и среднего расстояния между этими узлами  $h$  цепь, соединяющая стержень с ближайшим узлом, заменяется одним элементом с упругостью пружины  $K_1 = \frac{K}{N/2}$ , где  $K = \frac{3kT}{l_{\text{seg}}^2}$  ( $l_{\text{seg}}$  – среднеквадратичная длина сегмента цепи). Эта замена является точной при вычислении равновесной упругости гантеля, моделирующей жесткий стержень. Динамические уравнения для такой модели цепи с закрепленными на среднем расстоянии (натяжении)  $h$  друг от друга концами имеют вид (в проекциях на ось  $X$ )

$$\begin{aligned} \zeta_{\text{rod}} \frac{dX_1}{dt} + \zeta_{\text{in}} \left( \frac{dX_1}{dt} - \frac{dX_2}{dt} \right) + \\ + K_1(X_1 - X_0) + K_{\text{rod}}(X_1 - X_2) = F_{6p}^1 \\ \zeta_{\text{rod}} \frac{dX_2}{dt} + \zeta_{\text{in}} \left( \frac{dX_2}{dt} - \frac{dX_1}{dt} \right) + \\ + K_1(X_2 - X_3) + K_{\text{rod}}(X_2 - X_1) = F_{6p}^2 \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь  $X_0$  и  $X_3$  – координаты закрепленных концов, что соответствует координатам  $X_0$  и  $X_{N+1}$  в уравнениях (2).

Из соотношений (7) получаем уравнения для проекций стержня на оси  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  соответственно:

$$\begin{aligned} (\zeta_{\text{rod}} + 2\zeta_{\text{in}}) \frac{dU}{dt} + K_1(U - h) + 2K_{\text{rod}}U = \\ = -2kT \frac{\partial \ln(\psi)}{\partial U} \\ (\zeta_{\text{rod}} + 2\zeta_{\text{in}}) \frac{dV}{dt} + K_1V + 2K_{\text{rod}}V = -2kT \frac{\partial \ln(\psi)}{\partial V} \\ (\zeta_{\text{rod}} + 2\zeta_{\text{in}}) \frac{dW}{dt} + K_1W + 2K_{\text{rod}}W = -2kT \frac{\partial \ln(\psi)}{\partial W} \\ (U = X_2 - X_1, V = Y_2 - Y_1, W = Z_2 - Z_1, h = X_3 - X_0). \end{aligned} \quad (8)$$

Из условия равновесия получаем соотношения для равновесных средних  $\langle U \rangle, \langle V \rangle, \langle W \rangle$  при заданном  $h$ :

$$\begin{aligned} K_1(\langle U \rangle - h) + 2K_{\text{rod}}\langle U \rangle &= 0 \\ K_1\langle V \rangle + 2K_{\text{rod}}\langle V \rangle &= 0 \\ K_1\langle W \rangle + 2K_{\text{rod}}\langle W \rangle &= 0, \end{aligned} \quad (9)$$

из которых следует, что  $\langle U \rangle = \frac{hK_1}{K_1 + 2K_{\text{rod}}}, \langle V \rangle = \langle W \rangle = 0$ .

Умножая уравнения (8), соответственно на  $U, V, W$  и усредняя с равновесной функцией распределения  $\psi(U, V, W)$ , получаем выражения для средних квадратов  $\langle U^2 \rangle, \langle V^2 \rangle, \langle W^2 \rangle$

$$\begin{aligned} \langle U^2 \rangle &= \frac{2kT}{K_1 + 2K_{\text{rod}}} + \frac{(K_1 h)^2}{(K_1 + 2K_{\text{rod}})^2} \\ \langle V^2 \rangle = \langle W^2 \rangle &= \frac{2kT}{K_1 + 2K_{\text{rod}}} \end{aligned} \quad (10)$$

Из условия постоянства длины стержня ( $l^2 = \langle U^2 \rangle + \langle V^2 \rangle + \langle W^2 \rangle$ ) определяется константа упру-

гости квазиупругой гантели, моделирующей стержень, включенный в сетку:

$$K_{\text{rod}} = 0.5 \left( K_0 - K_1 + \sqrt{K_0^2 + K_1^2 \left( \frac{h}{l} \right)^2} \right) \quad (11)$$

$\left( K_0 = \frac{3kT}{l^2} \right)$ . Наряду с эффективным коэффици-

ентом упругости стержня другим важным параметром используемой динамической модели является коэффициент трения участка цепи, блокированного стержнем,  $2\zeta_{\text{rod}}$ . Трение этого участка сосредоточено в двух центрах вязкого сопротивления с коэффициентами  $\zeta_{\text{rod}}$ . Величина  $\zeta_{\text{rod}}$  при заданных коэффициентах трения на единицу длины свободного стержня  $\eta_{\text{rod}}$  и сегмента  $\eta_{\text{seg}}$  складывается из трех слагаемых: трения стержня  $0.5\eta_{\text{rod}}l$ , трения блокированного участка цепи  $0.5\eta_{\text{seg}}l$  и половины трения сегмента цепи, примыкающего к стержню  $0.5\eta_{\text{seg}}l_{\text{seg}}$ .

Окончательное выражение для приведенной комплексной диэлектрической проницаемости приводится к виду

$$\frac{U_0(i\omega)}{U_0(0)} = \frac{\varepsilon(i\omega) - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} = \frac{\left[ \frac{N+1}{N} + \frac{K_{\text{rod}}}{K} - 1 \right] \left\{ \frac{2}{N+1} \sum_j \left[ 2 \cos\left(\frac{j\pi}{2}\right) \sin\left(\frac{j\pi}{2(N+1)}\right) \right]^2 \frac{1}{(2i\omega\tau_0 + \lambda_j)} \right\}}{1 + \left\{ \left( \frac{2}{N+1} \right) \sum_j \frac{\left[ 2 \cos\left(\frac{j\pi}{2}\right) \sin\left(\frac{j\pi}{2(N+1)}\right) \right]^2}{(2i\omega\tau_0 + \lambda_j)} \right\} \left[ \frac{K_{\text{rod}}}{K} - 1 + i\omega\tau_0 \left( \frac{\zeta_{\text{rod}} + 2\zeta_{\text{sin}}}{\zeta} - 1 \right) \right]}, \quad (12)$$

где  $\tau_0 = \frac{\zeta}{2K} = \frac{\zeta_s l^2}{6kT}$  – локальное время релаксации сегмента цепи, не блокированного стержнем, а  $\lambda_j = 2 \left[ 1 - \cos\left(\frac{j\pi}{N+1}\right) \right]$ .

Анализ соотношения (12) позволяет рассмотреть асимптотическое поведение  $\varepsilon''(\omega)$  в области больших или малых частот. Асимптотическое поведение  $\varepsilon''(\omega)$  в области высоких частот ( $\omega \rightarrow \infty$ ) определяется зависимостью

$$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} \approx \frac{1 + K/(NK_{\text{rod}})}{\omega\tau_{\text{rod}}} \quad (13)$$

и характеризуется локальными динамическими свойствами участка цепи, блокированного стержнем. Здесь  $\tau_{\text{rod}} = \frac{\zeta_{\text{rod}}(1 + 2\zeta_{\text{sin}}/\zeta_{\text{rod}})}{2K_{\text{rod}}}$  – локальное время ориентационной релаксации участка цепи со стержнем. При достаточно больших  $N$ , когда  $\frac{K}{NK_{\text{rod}}} \ll 1$ , вклад цепи, примыкающей к стержню, в величину  $\varepsilon''(\omega)$  при высоких частотах определяется изменением  $\zeta_{\text{rod}}$  за счет добавочного трения  $0.5\eta_{\text{seg}}l$ . Асимптотическое поведение  $\varepsilon''(\omega)$  в области низких частот  $\left( \omega\tau_0 \ll 0.5 \left( \frac{\pi}{N+1} \right)^2 \right)$  при конеч-

ных значениях  $N$  может быть представлено линейной зависимостью  $\epsilon''(\omega) = f(N)(\omega\tau_0)$ , где  $f(N)$  – коэффициент, зависящий от  $N$  ( $f(N) \sim N$ ). При дальнейшем увеличении  $N$  зависимость  $\epsilon''(\omega)$  ослабевает. Для бесконечно длинной цепи при  $\omega \rightarrow 0$  получается более слабая асимптотическая зависимость: величина  $\epsilon''(\omega \rightarrow 0)$  пропорциональна  $\sqrt{\omega\tau_0}$ . В области малых частот  $\epsilon''$  не зависит от свойств стержня, а определяется спектром времен релаксации цепи (приводящим к корневой зависимости  $\sqrt{\omega\tau_0}$ ) и локальным временем сегмента цепи.

Анализ частотного поведения  $\epsilon''(\omega)$  в области максимума диэлектрических потерь (ширины области максимума, отражающей ширину релаксационного спектра, и положения максимума на шкале  $\lg(\omega\tau_{\text{rod}})$ , которое определяет величину среднего времени релаксации  $\tau_{\max}$ ) проведен на основе численных расчетов по формуле (12). Характерное время релаксации  $\tau_{\max}$ , определяемое из экспериментальных исследований по диэлектрической релаксации, находится по положению максимума  $\epsilon''(\omega = \omega_{\max})$  на частотной шкале ( $\tau_{\max} = 1/\omega_{\max}$ ). При анализе полученных результатов удобно ввести безразмерную величину  $\frac{\tau_{\max}}{\tau_{\text{free}}}$ , где  $\tau_{\text{free}}$  – время релаксации свободного стержня.

Ниже рассмотрены зависимости  $\epsilon''(\omega)$  и соответствующие времена  $\tau_{\max}$  для короткой ( $N_0 + 1 = 31$ ) и длинной ( $N_0 + 1 = 301$ ) цепей при различных значениях отношений параметров

стержня и сегментов цепи:  $\frac{l}{l_{\text{seg}}}$ ,  $\frac{\eta_{\text{rod}}}{\eta_{\text{seg}}}$ ,  $\frac{h}{\sqrt{\langle h_{\text{chain}}^2 \rangle}}$ .

Здесь  $h$  – среднее расстояние между узлами,  $\sqrt{\langle h_{\text{chain}}^2 \rangle} = (N_0 + 1)^{1/2}l_{\text{seg}}$  – среднеквадратичная длина цепи, а  $N_0$  равно значению  $N$  при  $\frac{l}{l_{\text{seg}}} = 1$ . Параметр  $\frac{h}{(N_0 + 1)^{1/2}l_{\text{seg}}}$  является мерой натяжения цепи между узлами.

В теории равновесных свойств эластомеров предполагается, что среднее расстояние между узлами имеет порядок среднеквадратичных размеров цепи между узлами [14]. В настоящей работе при численных расчетах па-

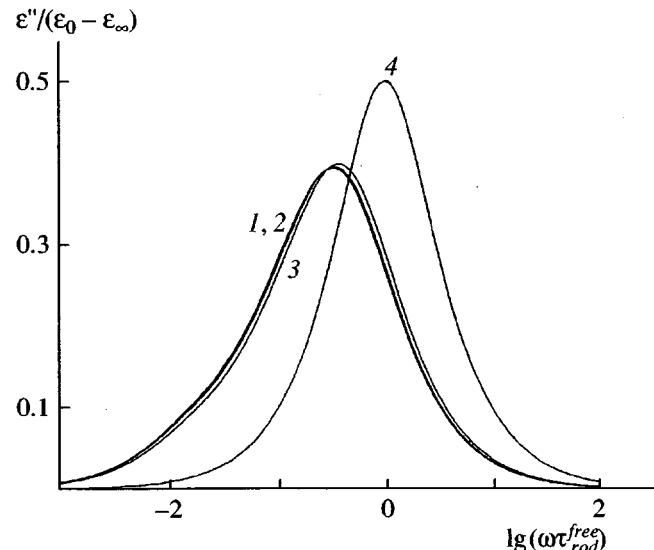


Рис. 2. Зависимость приведенного фактора диэлектрических потерь  $\frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}$  от  $\lg(\omega\tau_{\text{rod}}^{\text{free}})$  при

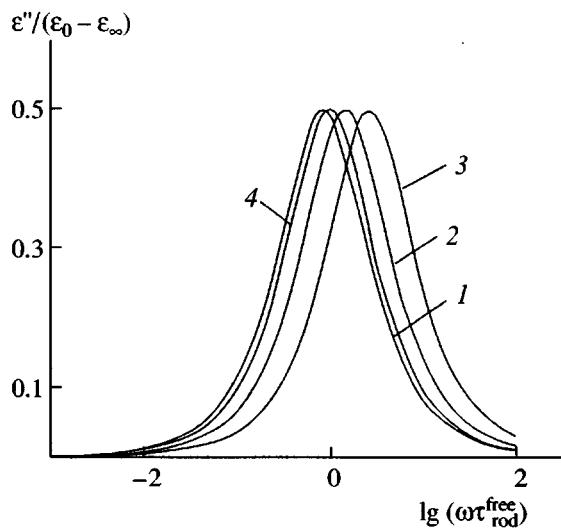
$\frac{l}{l_{\text{seg}}} = 1$ ,  $\frac{\eta_{\text{rod}}}{\eta_{\text{seg}}} = 1$ ,  $N_0 + 1 = 31$  и степенях натяжения  $\frac{h}{(\langle h_{\text{chain}}^2 \rangle)^{1/2}} = 0.5$  (1), 1 (2) и 2 (3); 4 – свободный стержень.

метр  $\frac{h}{(N_0 + 1)^{1/2}l_{\text{seg}}}$  принимает следующие значения: 0.5, 1 и 2. Зависимости  $\epsilon''(\omega)$  сопоставлены с таковыми для свободного стержня той же длины.

### ЗАВИСИМОСТИ ВЕЛИЧИНЫ $\epsilon''(\omega)$ И ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ ОТ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ

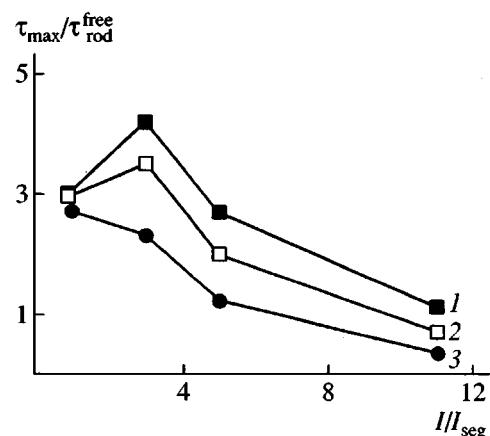
Форма кривой  $\epsilon''(\omega)$  и время  $\tau_{\max}$  для стержня, включенного в короткую цепь ( $N_0 + 1 = 31$ ), зависят от длины стержня (при заданном соотношении  $\eta_{\text{rod}}/\eta_{\text{seg}}$ ) и от натяжения (рис. 2–4). Для короткого стержня ( $\frac{l}{l_{\text{seg}}} = 1$ ) максимум  $\epsilon''(\omega)$  смещен в

сторону низких частот по сравнению с таковыми для свободного стержня той же длины, причем кривые  $\epsilon''(\omega)$  заметно ушириваются. Это связано с появлением релаксационного спектра за счет движения “хвостов” цепей, окаймляющих стержень, и увеличением трения участка со стержнем, блокирующим часть цепи, что приводит к росту

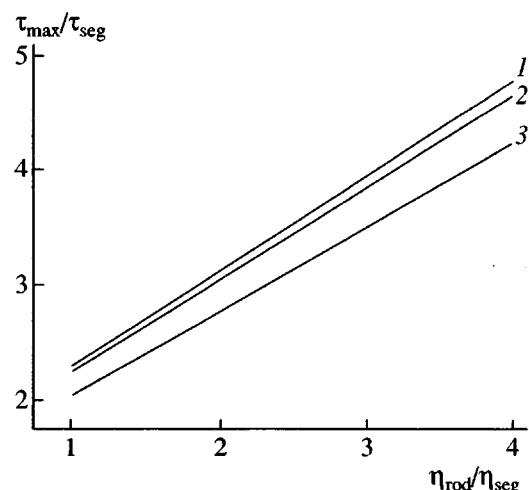


**Рис. 3.** Зависимость приведенного фактора диэлектрических потерь  $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$  от  $\lg(\omega\tau_{\text{rod}}^{\text{free}})$  при  $\frac{l}{l_{\text{seg}}} = 11$ ,  $\frac{\eta_{\text{rod}}}{\eta_{\text{seg}}} = 1$ ,  $N_0 + 1 = 31$  и степенях натяжения  $\frac{h}{(\langle h^2 \rangle_{\text{chain}})^{1/2}} = 0.5$  (1), 1 (2) и 2 (3); 4 — свободный стержень.

$\tau_{\max}$ . Для случая, когда длина стержня совпадает с длиной сегмента цепи ( $\frac{l}{l_{\text{seg}}} = 1$ ), эффект натяжения на поведении  $\varepsilon''(\omega)$  и  $\tau_{\max}$  оказывается слабо (рис. 2, 4). При увеличении длины стержня до  $\frac{l}{l_{\text{seg}}} = 11$ , что составляет примерно 1/3 контурной длины цепи, смещение положения максимума  $\varepsilon''(\omega)$  по сравнению с его положением для отдельного стержня оказывается значительным и немонотонным (рис. 3, 4). При малом натяжении максимум  $\varepsilon''(\omega)$  смещен в сторону более низких частот за счет увеличения трения, и соответствующее  $\tau_{\max} > \tau_{\text{rod}}^{\text{free}}$ . При больших натяжениях смещение  $\varepsilon''(\omega)$  происходит в сторону высоких частот, и времена  $\tau_{\max}$  уменьшаются по сравнению со временем  $\tau_{\text{rod}}^{\text{free}}$  (рис. 4), несмотря на увеличение трения стержня в цепи по сравнению со свободным стержнем той же длины. Этот эффект обусловлен повышением жесткости цепи из-за соответствующего укорочения хвостов цепи при удлинении стержня, блокирующего значительную часть цепи между узлами. Коэффициент жестко-



**Рис. 4.** Зависимость времени  $\tau_{\max}$  (в единицах  $\tau_{\text{rod}}^{\text{free}}$ ) от отношения  $\frac{l}{l_{\text{seg}}}$  при  $\frac{\eta_{\text{rod}}}{\eta_{\text{seg}}} = 1$ ,  $N_0 + 1 = 31$  и степенях натяжения  $\frac{h}{(\langle h^2 \rangle_{\text{chain}})^{1/2}} = 0.5$  (1), 1 (2) и 2 (3).



**Рис. 5.** Зависимости времени  $\tau_{\max}$  (в единицах  $\tau_{\text{seg}}$ ) от отношения  $\eta_{\text{rod}}/\eta_{\text{seg}}$  при  $N_0 + 1 = 31$ ,  $\frac{l}{l_{\text{seg}}} = 1$  и степенях натяжения  $\frac{h}{(\langle h^2 \rangle_{\text{chain}})^{1/2}} = 0.5$  (1), 1 (2) и 2 (3).

сти или соответствующей упругости хвоста цепи может быть оценен как  $K_{\text{хв}} \approx \frac{kT}{\langle h^2 \rangle_{\text{хв}}}$ .

Величина  $\tau_{\max}$  при росте  $\eta_{\text{rod}}$ , при заданных  $\eta_{\text{seg}}$ , натяжении цепи сетки и длине стержня растет в соответствии с увеличением вклада трения

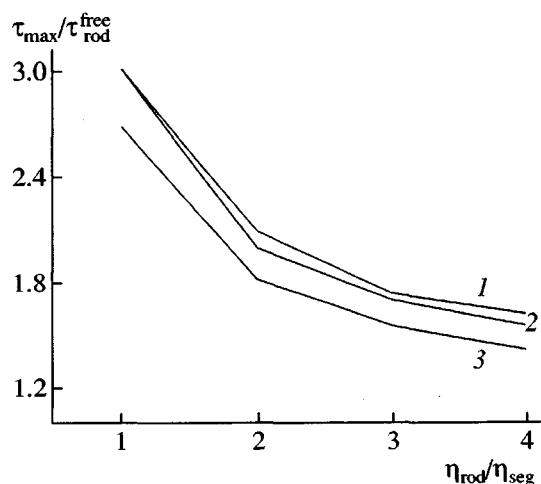


Рис. 6. Зависимости времени  $\tau_{\max}$  (в единицах  $\tau_{\text{rod}}^{\text{free}}$ ) от отношения  $\eta_{\text{rod}}/\eta_{\text{seg}}$  при  $N_0 + 1 = 31$ ,  $\frac{l}{l_{\text{seg}}} = 1$  и степенях натяжения  $\frac{h}{(\langle h^2 \rangle_{\text{chain}})^{1/2}} = 0.5$  (1), 1 (2) и 2 (3).

стержня в трение участка, содержащего стержень (рис. 5). Это трение, как было указано ранее, состоит из трех вкладов: трения стержня, трения блокированной части цепи и трения примыкающих сегментов цепи. В то же время при сопоставлении величин  $\tau_{\max}$  и  $\tau_{\text{rod}}$  оказывается, что отношение  $\tau_{\max}/\tau_{\text{rod}}$  монотонно спадает при повышении  $\eta_{\text{rod}}/\eta_{\text{seg}}$  (рис. 6). Такой характер зависимостей  $\frac{\tau_{\max}}{\tau_{\text{rod}}^{\text{free}}} = f\left(\frac{\eta_{\text{rod}}}{\eta_{\text{seg}}}\right)$  обусловлен тем, что  $\tau_{\max}$  увеличивается медленнее с ростом  $\eta_{\text{rod}}/\eta_{\text{seg}}$ , чем  $\tau_{\text{rod}}^{\text{free}}$ . Если при  $\frac{\eta_{\text{rod}}}{\eta_{\text{seg}}} = 1$  и  $\frac{l}{l_{\text{seg}}} = 1$  величина  $\tau_{\max}$ , как сказано выше, определяется трением участка цепи, равным сумме трех равновеликих вкладов, то по мере роста  $\eta_{\text{rod}}/\eta_{\text{seg}}$  доля трения самого стержня в  $\zeta_{\text{rod}}$  становится определяющей и все менее отличной от трения свободного стержня. Поэтому в пределе  $\left(\frac{\eta_{\text{rod}}}{\eta_{\text{seg}}} \rightarrow \infty\right) \frac{\tau_{\max}}{\tau_{\text{rod}}^{\text{free}}} \rightarrow 1$ .

Когда длина стержня (находящаяся в интервале  $1 < \frac{l}{l_{\text{seg}}} \leq 11$ ) существенно меньше контурной длины цепи (в рассматриваемом случае  $N_0 + 1 = 301$ ), зависимости времени  $\tau_{\max}$  от длины стержня при заданных  $\eta_{\text{rod}}$  и  $\eta_{\text{seg}}$  оказываются монотонными

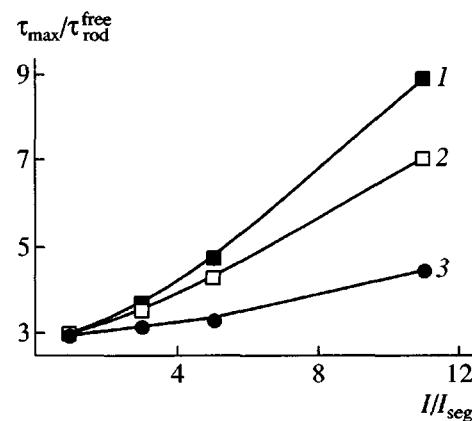


Рис. 7. Зависимости времени  $\tau_{\max}$  (в единицах  $\tau_{\text{rod}}^{\text{free}}$ ) от отношения  $l/l_{\text{seg}}$  при  $N_0 + 1 = 301$ ,  $\frac{\eta_{\text{rod}}}{\eta_{\text{seg}}} = 1$  и степенях натяжения  $\frac{h}{(\langle h^2 \rangle_{\text{chain}})^{1/2}} = 0.5$  (1), 1 (2), 2 (3).

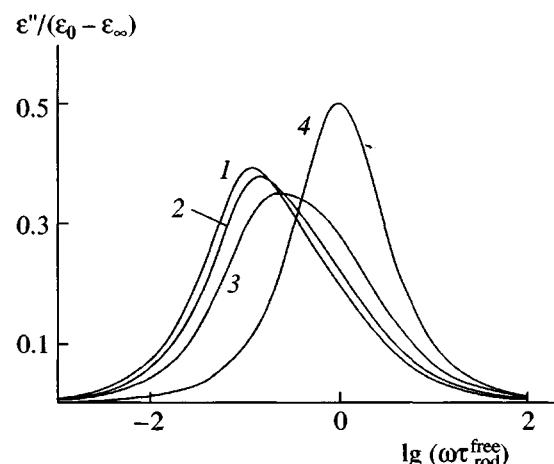


Рис. 8. Зависимости приведенного фактора диэлектрических потерь  $\frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}$  от  $\lg(\omega\tau_{\text{rod}}^{\text{free}})$  при  $\frac{l}{l_{\text{seg}}} = 11$ ,  $\frac{\eta_{\text{rod}}}{\eta_{\text{seg}}} = 1$ ,  $N_0 + 1 = 301$  и степенях натяжения  $\frac{h}{(\langle h^2 \rangle_{\text{chain}})^{1/2}} = 0.5$  (1), 1 (2) и 2 (3), 4 – свободный стержень.

(рис. 7). Удлинение стержня при заданном натяжении и трении приводит к росту времени релаксации по сравнению с временем релаксации свободного стержня той же длины за счет увеличения трения и включения в процесс длинных хвостов окаймляющих цепей. Если натяжение цепей меж-

ду узлами становится больше при заданных длине стержня и трении, то времена релаксации уменьшаются вследствие роста эффективной упругости хвостов цепи. Для стержней, находящихся в длинной цепи ( $N_0 + 1 = 301$ ), увеличение длины стержня вплоть до  $\frac{l}{l_{\text{seg}}} = 11$  не приводит к немонотонной зависимости  $\epsilon''(\omega)$  от напряжения, имеющей место для короткой цепи в той же области значений  $l/l_{\text{seg}}$  (рис. 8). Теперь контурная длина цепи между узлами настолько превышает длину стержня, что эффект немонотонности еще не наступает. Влияние величины трения стержня, включенного в длинную цепь, на  $\epsilon''(\omega)$  сходно с соответствующим влиянием для более короткой цепи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Philippova O.E., Rulkens R., Kovtunenko B.I., Abramchuk S.S., Khokhlov A.R., Wegner G. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1168.
2. Zaroslov Y.D., Gordelly V.I., Kuklin A.I., Islamov A.H., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Wegner G. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 11. P. 4466.
3. Филиппова О.Е. Дис... д-ра физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1999.
4. Gotlib Yu.Ya., Gurtovenko A.A., Torchinskii I.A., Shevelev V.A., Toshchevikov V.P. // Macromol. Symp. 2003. V. 191. P. 121.
5. Готлиб Ю.Я., Гуртовенко А.А., Торчинский И.А., Тошевиков В.П., Шевелев В.А. // Инж.-физ. журн. 2003. V. 76. № 3. С. 9.
6. Gotlib Yu.Ya., Torchinskii I.A., Shevelev V.A. // 22 Discussion Conf. "Spectroscopy of Partially Ordered Macromolecular Systems". Prague, Czech Republic, 2003. P. SL-07.
7. Gotlib Yu.Ya., Gurtovenko A.A. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 5756.
8. Gotlib Yu.Ya., Darinsky A.A., Klushin L.I., Neelov I.M. // Acta Polymerica. 1984. V. 35. № 2. S. 124.
9. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
10. Хазанович Т.Н. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 1. С. 112.
11. Готлиб Ю.Я., Торчинский И.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 985.
12. Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М.: Изд-во иностр. лит., 1947.
13. Хазанович Т.Н. // Релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бартенева Г.М., Зеленева Ю.В. Л.: Химия, 1972.
14. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1958.

## Relaxation Properties of Rigid Rods Embedded in a Polymer Network

**Yu. Ya. Gotlib\*, A. A. Lezova\*\*, I. A. Torchinskii\*, V. P. Toshchevikov\*, and V. A. Shevelev\***

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

\*\*Faculty of Physics, St. Petersburg State University (Petrodvorets branch),  
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, St. Petersburg, 198504 Russia

**Abstract**—A theory describing relaxation properties (manifested in dielectric relaxation) of rigid rods possessing a dipole moment and embedded in a polymer network was constructed. The dynamics of short rods and of rods comparable to the contour length of a polymer chain between rod junctions was considered. The frequency dependences of permittivity were obtained. The shape of the relaxation spectrum and the relaxation times were studied in relation to the ratio between the lengths of the rod and interjunction chain segments, the ratio between the friction coefficients per unit length of the rod and of the chain segments, and also the network extension, which is characterized by the ratio between the average interjunction distance and the mean-square chain length. Two cases were considered: a chain with the contour length greatly exceeding the rod length and a comparatively short chain. In the case of the short chain, the relaxation times significantly and nonmonotonically were found to depend on the rod length at a given extension. This is explained by a combination of two factors: an increase in the friction of the rod-containing chain fragment and an increase in the statistical elasticity of the chain fragments adjacent to the rod with increasing rod length.