

УДК 541.64:539.226

## ТЕОРИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЖЕСТКИХ СТЕРЖНЕОБРАЗНЫХ ЧАСТИЦ, ВНEDРЕННЫХ В ПОЛИМЕРНУЮ СЕТКУ<sup>1</sup>

© 2006 г. В. П. Тощиков, Ю. Я. Готлиб

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

Поступила в редакцию 29.08.2005 г.

Принята в печать 15.12.2005 г.

Развита теория молекулярной подвижности и релаксационных спектров стержнеобразных частиц, внедренных в полимерную сетку, при учете вовлечения частиц в коллективную сеточную динамику за счет топологических зацеплений с фрагментами сетки. Использована регулярная кубическая крупнозернистая модель сетки, движение узлов которой описывает подвижность больших фрагментов (доменов) исходной сетки с размером, равным расстоянию между соседними стержнеобразными частицами. Вовлечение стержней в коллективную сеточную динамику учитывается путем введения эффективного квазиупругого потенциала, действующего между стержнями и узлами крупнозернистой сетки и препятствующего диффузии внедренных частиц на большие расстояния. Вязкоупругие параметры крупнозернистой (“перенормированной”) сетки являются функциями вязкоупругих характеристик исходной сетки. Рассчитаны спектры времен релаксации и частотные зависимости фактора диэлектрических потерь внедренных частиц, обладающих постоянным дипольным моментом, направленным вдоль длинной оси каждого стержня. В зависимости от соотношения вязкоупругих характеристик стержней и сетки частотная зависимость фактора диэлектрических потерь может иметь два максимума. Высокочастотный максимум соответствует локальным ориентационным движениям частиц при неподвижных узлах крупнозернистой сетки, соответствующих положениям центров доменов исходной сетки. Низкочастотный максимум отвечает движениям частиц, вовлеченных в крупномасштабную динамику фрагментов сетки. Исследована зависимость фактора диэлектрических потерь от соотношения вязкоупругих параметров стержней и сетки.

### ВВЕДЕНИЕ

В ряде работ был проведен синтез и исследованы свойства набухших сетчатых систем (гелий) с внедренными стержнеобразными частицами. Из-за высокой способности к набуханию в воде полимерные гели имеют широкое применение в медицине, пищевой промышленности и сельском хозяйстве. Сильная чувствительность полимерных гелей с внедренными частицами к малым внешним воздействиям (значительное изменение объема при малых изменениях температуры, pH и т.д.) открывает возможность их использования

в качестве функциональных материалов (датчиков к изменениям свойств среды, микроконтейнеров для доставки лекарств, мембран с регулируемой проницаемостью и т.д.) [1–5].

В системах, исследованных в указанных работах, длина стержнеобразных частиц была больше среднего расстояния между соседними сшивками. В некоторых случаях длина каждого стержня в 10 раз превышала размер ячейки сетки. В подобных системах стержнидерживаются внутри геля за счет топологических зацеплений. В связи с экспериментальными данными, полученными в этих работах, представляет интерес построение теории релаксационных свойств полимерных гелей с внедренными стержнеобразными частицами. Можно ожидать проявления нескольких различных эффектов влияния сетки на динамику внедренных стержней. Стержни могут вовлекаться в

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32332), фонда INTAS (гранты 00-445, 04-83-2912), Правительства Санкт-Петербурга (грант PD05-1.3-195 для молодых ученых), Фонда содействия отечественной науке и программы STIPOMAT Европейского научного фонда.

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

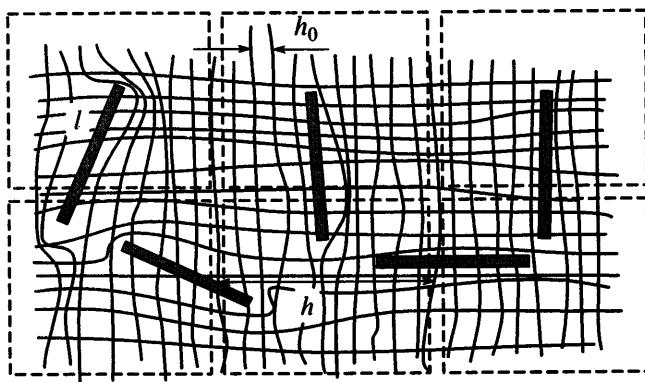


Рис. 1. Полимерная сетка с внедренными стержнями.

коллективную динамику цепей сетки путем топологических зацеплений с фрагментами сетки. Такие эффекты были качественно рассмотрены в работах [6, 7] с использованием регулярной кубической модели сетки, в которой взаимодействие внедренных стержней с сеткой учитывали введением квазиупругого потенциала между стержнями и узлами сетки. Потенциал препятствует диффузии стержней на большие расстояния и качественно описывает энтропийную упругость фрагментов сетки, растягивающихся при движении стержней. Было показано [6, 7], что спектр времен релаксации в такой модели полимерной сетки с внедренными частицами содержит моды движений, соответствующие поступательной и вращательной подвижности стержней при неподвижных узлах сетки. Подробный анализ этих мод движений (при неподвижных узлах сетки) был проведен в работе [8]. Другим интересным эффектом, обусловленным внедрением стержнеобразных частиц в полимерную сетку, является возможное ЖК-упорядочение внедренных частиц, которое может приводить к частичному упорядочению фрагментов сетки и влиять на динамику сетки [9].

Настоящая работа является дальнейшим развитием теории молекулярной подвижности полимерных сеток с внедренными стержнеобразными частицами, развитой в работах [6, 7], при учете возможного вовлечения стержней в коллективную динамику цепей сетки за счет топологических зацеплений. Полученные в работе релаксационные спектры использованы для расчета частотных зависимостей фактора диэлектрических

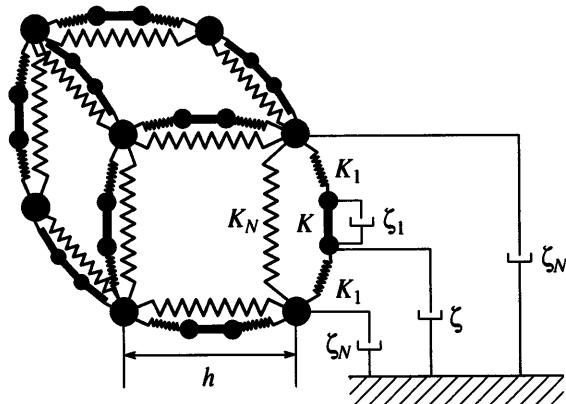


Рис. 2. Ячейка трехмерной регулярной кубической модели сетки с внедренными стержнями.

потерь стержней, обладающих постоянным dipольным моментом, направленным вдоль длиной оси каждого стержня. Рассматривается подвижность длинных стержней с длиной больше среднего расстояния между ближайшими сшивками сетки. Использована регулярная кубическая модель сетки с внедренными стержнями, подвижность узлов которой описывает динамику больших фрагментов (доменов) исходной сетки. Приведены оценки, позволяющие рассчитать вязкоупругие параметры кубической (“перенормированной”) модели сетки как функции вязкоупругих характеристик исходной сетки. В отличие от работ [6, 7] учтены эффекты, связанные с конечным объемом набухшего геля, что приводит в рамках используемой модели к среднему натяжению цепей между узлами сетки. Проанализированы зависимости релаксационных спектров и фактора диэлектрических потерь стержней от соотношения вязкоупругих параметров стержней и сетки.

### МОДЕЛЬ СЕТКИ С ВНЕДРЕННЫМИ СТЕРЖНЕОБРАЗНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Для исследования влияния коллективной динамики полимерной сетки на подвижность внедренных стержнеобразных частиц (рис. 1), длина которых больше среднего расстояния между соседними узлами сетки  $l > h_0$  (подобно системам, синтезированным и исследованным в работах [1–5]), использована регулярная кубическая модель сетки (рис. 2). Исходная сетка (рис. 1) разбивается на кубические фрагменты (домены), размер которых равен среднему расстоянию между соседними стержнями  $h$ . Подвижность центров масс

этих фрагментов описывается в модели одним центром вязкого сопротивления с коэффициентом трения  $\zeta_N$  (рис. 2). Использование такой “перенормированной” модели предполагает, что для описания влияния подвижности фрагментов сетки на динамику длинных стержней (и, в частности, на диэлектрическую релаксацию стержней, рассматриваемую в данной работе), можно пренебречь высокочастотными модами движений сетки и учитывать только медленные моды, масштаб которых больше, чем размеры стержней. В настоящей работе рассматривается случай, когда среднее расстояние между соседними стержнями имеет порядок длины стержней  $h \approx l$ . Суммарные энтропийные потери, обусловленные растяжением цепей исходной сетки при смещении центров масс соседних доменов, описываются в крупнозернистой модели введением эффективной (энтропийной) упругости  $K_N$  (рис. 2).

Возможность использования крупнозернистой модели для описания динамики сетчатых систем обсуждалась ранее в работах [10–12]. Было показано, что при больших временах (или низких частотах), релаксационные свойства исходной сетки, состоящей из многосегментных цепей, могут быть описаны в хорошем приближении с помощью крупнозернистой модели сетки, составленной из центров вязкого сопротивления (узлов), соединенных одиночными гауссовыми субцепями. При этом коэффициент трения узла крупнозернистой сетки должен быть равен суммарному трению “половинок” цепей исходной сетки, примыкающих к узлу, а коэффициент упругости субцепи подбирается равным суммарному коэффициенту упругости многосегментной цепи между узлами.

Учитывая результаты работ [10–12], можно связать параметры используемой здесь крупнозернистой модели сетки  $K_N$  и  $\zeta_N$  с вязкоупругими характеристиками исходной сетки. Если  $\zeta_{N0}$  – коэффициент трения узла исходной сетки (включющий также трение примыкающих “половинок” цепей), а  $K_{N0} \equiv 3kT/h_0^2$  – коэффициент упругости цепи между узлами (предполагается, что расстояние между узлами подчиняется гауссовой статистике, где  $h_0$  – среднее расстояние между узлами

исходной сетки), то параметры модели  $K_N$  и  $\zeta_N$  могут быть оценены с помощью соотношений

$$\zeta_N \approx \zeta_{N0}(h/h_0)^3 \quad (1)$$

$$K_N \approx K_{N0}(h/h_0) \quad (2)$$

Уравнение (1) соответствует равенству коэффициентов трения узла “перенормированной” сетки и кубического домена исходной сетки с длиной ребра  $h$ . Постоянная упругости  $K_N$ , описываемая соотношением (2), соответствует упругости цепей, связывающих два соседних домена. Действительно, каждая цепочка имеет упругость  $K_{N0}/(h/h_0)$ , а количество цепочек, проходящих через грань домена, есть  $\sim(h/h_0)^2$ . Тогда суммарная упругость цепей, связывающих два соседних домена, равна  $\sim[K_{N0}/(h/h_0)](h/h_0)^2 = K_{N0}(h/h_0)$ . Можно показать, что среднеквадратичная флуктуация узла крупнозернистой сетки с коэффициентом упругости, описываемым соотношением (2), совпадает с таковой для центра масс домена исходной сетки при  $h/h_0 \gg 1$ . Кроме того, в этом случае минимальное время релаксации “перенормированной” сетки  $\tau_{\min} = \zeta_N/12K_N$  оказывается близким к времени релаксации  $\tau_n = \zeta_{N0}n^2/3\pi^2K_{N0}$  для моды исходной сетки с масштабом движения  $n = h/h_0$ . Другими словами, условия (1) и (2), позволяющие рассчитать значения параметров  $K_N$  и  $\zeta_N$ , фактически означают равенство релаксационных и равновесных свойств исходной и крупнозернистой сетки для масштабов движений в сетке больших, чем  $n = h/h_0$ , и при больших временах ( $t > \tau_n$ ).

Релаксационные свойства внедренных стержней определяются длиной частиц  $l$  и коэффициентом трения  $\zeta$ , сосредоточенным на концах стержней (рис. 2). Эффекты, обусловленные вовлечением стержней в крупномасштабную динамику цепей сетки, описываются с помощью квазиупругого потенциала, действующего между стержнями и фрагментами сетки, который препятствует смещению частиц на большие расстояния [1–7] и влияет на ориентационную подвижность стержней. В крупнозернистой модели сетки (рис. 2) этот потенциал действует между внедренными частицами и узлами модели сетки (центрами масс доменов исходной сетки) и характеризуется постоянной упругости  $K_1$ . Квазиупругий потенциал такого типа может быть обусловлен энтропий-

ными потерями в цепях сетки при их растяжении, связанном с движением длинных стержней. Ниже на основе предложенной модели сетки будет получено выражение для среднеквадратичной флуктуации центров стержней относительно их средних положений  $\langle \Delta r_C^2 \rangle$  как функции  $K_1$ . Сопоставление  $\langle \Delta r_C^2 \rangle$  с  $l$  и  $h_0$  позволит оценить характерные значения величины  $K_1$ .

Подвижность жестких стержнеобразных частиц описывается, как известно, нелинейными уравнениями, которые содержат множители Лагранжа, отвечающие условию постоянства длины стержней [13]. В настоящей работе использован метод, обоснованный ранее в работах [14–17]. Он позволяет в хорошем приближении описать движение жестких стержнеобразных частиц с помощью линейных уравнений со средними значениями множителей Лагранжа. При этом динамика жестких стержней описывается упругим элементом с дополнительным внутренним трением, действующим между концами этого упругого элемента. Такое приближение основано на том, что релаксационный спектр цепи, построенной из свободносочлененных жестких стержнеобразных сегментов, совпадает с таковым для цепи, состоящей из свободносочлененных упругих элементов с внутренним трением [13–17]. Постоянная упругости элемента, моделирующего стержень ( $K$  – рис. 2), равна среднему множителю Лагранжа [13] исходного стержня, и ее значение должно быть таким, чтобы среднеквадратичный размер упругого элемента был бы равен длине стержня  $l$  [14–17]. Согласно указанным работам, коэффициент внутреннего трения упругого элемента  $\zeta_1$  (рис. 2) должен быть таким, чтобы его времена поступательной и вращательной диффузии совпадали с соответствующими временами исходного стержня. Равенство времен поступательной и вращательной диффузии упругого элемента этим временам для жесткого стержня задает значение величины внутреннего трения упругого элемента  $\zeta_1$  [13–17]:

$$\zeta_1 = \zeta/4 \quad (3)$$

Параметры изложенной выше модели сетки  $K_N$  и  $K_1$  могут быть сопоставлены с коэффициентом упругости эластического элемента  $(3kT/l^2)$ , описывающего свободный стержень. Цель настоящей работы – исследование зависимости релак-

ационных свойств внедренных стержней от соотношения вязкоупругих параметров стержней и сетки  $K_N/(3kT/l^2)$ ,  $K_1/(3kT/l^2)$ ,  $\zeta_N/\zeta$ ,  $h/l$ .

## ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Уравнения движения в изложенной выше модели сетки с внедренными стержнями (рис. 2) представляют собой систему линейных дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\left\{ \begin{aligned} & \zeta_N \ddot{\mathbf{r}}_{\Omega} + K_N \left[ 6\mathbf{r}_{\Omega} - \sum_n \{ \mathbf{r}_{\Omega+\epsilon_n} + \mathbf{r}_{\Omega-\epsilon_n} \} \right] + \\ & + K_1 \left[ 6\mathbf{r}_{\Omega} - \sum_n \{ \mathbf{r}_{\Omega}(n, 1) + \mathbf{r}_{\Omega-\epsilon_n}(n, 2) \} \right] = \\ & = \mathbf{F}_{\Omega}^{(\text{Br})} \\ & \zeta \dot{\mathbf{r}}_{\Omega}(n, 1) + \zeta_1 [\dot{\mathbf{r}}_{\Omega}(n, 1) - \dot{\mathbf{r}}_{\Omega}(n, 2)] + \\ & + K_1 [\mathbf{r}_{\Omega}(n, 1) - \mathbf{r}_{\Omega}] + K [\mathbf{r}_{\Omega}(n, 1) - \mathbf{r}_{\Omega}(n, 2)] = \\ & = \mathbf{F}_{\Omega}^{(\text{Br})}(n, 1) \\ & \zeta \dot{\mathbf{r}}_{\Omega}(n, 2) + \zeta_1 [\dot{\mathbf{r}}_{\Omega}(n, 2) - \dot{\mathbf{r}}_{\Omega}(n, 1)] + \\ & + K_1 [\mathbf{r}_{\Omega}(n, 2) - \mathbf{r}_{\Omega+\epsilon_n}] + K [\mathbf{r}_{\Omega}(n, 2) - \mathbf{r}_{\Omega}(n, 1)] = \\ & = \mathbf{F}_{\Omega}^{(\text{Br})}(n, 2) \end{aligned} \right. \quad (4)$$

Здесь трехмерный индекс  $\Omega = (\Omega_x, \Omega_y, \Omega_z)$  нумерует ячейки трехмерной сетки:  $\Omega_n = \dots, -1, 0, 1, \dots$ , а индекс  $n$  – три цепочки в ячейке сетки. Оси растяжения трех цепей в ячейке сетки предполагаются направленными вдоль трех осей декартовой системы координат ( $n = x, y, z$ ),  $\epsilon_n$  – единичный вектор, направленный вдоль оси  $n$ . Векторы  $\mathbf{r}_{\Omega}$ ,  $\mathbf{r}_{\Omega}(n, 1)$ , и  $\mathbf{r}_{\Omega}(n, 2)$  в уравнении (4) задают координаты узлов сетки и концов стержней, помещенных в ячейку с номером  $\Omega$ . Величины  $\mathbf{F}_{\Omega}^{(\text{Br})}$ ,  $\mathbf{F}_{\Omega}^{(\text{Br})}(n, 1)$  и  $\mathbf{F}_{\Omega}^{(\text{Br})}(n, 2)$  – броуновские силы, приложенные к узлу сетки и центрам вязкого сопротивления, находящихся на концах стержня. В соответствии с классической теорией диффузионных процессов [18], броуновские (стохастические) силы  $\mathbf{F}_j^{(\text{Br})}$  подчиняются гауссовой статистике с нулевым средним значением, так что  $\langle \mathbf{F}_j^{(\text{Br})}(t) \rangle = 0$  и  $\langle F_{j\alpha}^{(\text{Br})}(t) F_{p\beta}^{(\text{Br})}(t') \rangle = 2kT\zeta_j \delta_{jp} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t')$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  обозначают направления декартовой системы коор-

динат  $x, y$  и  $z$ , а  $\zeta_j$  – коэффициент трения  $j$ -го вязкого центра (узла сетки или стержня).

Складывая и вычитая попарно уравнения для  $\mathbf{r}_\Omega(n, 1)$  и  $\mathbf{r}_\Omega(n, 2)$  системы уравнений (4), можно получить соотношения для величин  $\mathbf{r}_\Omega^{(+)}(n) = \mathbf{r}_\Omega(n, 2) + \mathbf{r}_\Omega(n, 1)$  и  $\mathbf{r}_\Omega^{(-)}(n) = \mathbf{r}_\Omega(n, 2) - \mathbf{r}_\Omega(n, 1)$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \zeta_N \dot{\mathbf{r}}_\Omega + K_N \left[ 6\mathbf{r}_\Omega - \sum_n \{ \mathbf{r}_{\Omega+\epsilon_n} + \mathbf{r}_{\Omega-\epsilon_n} \} \right] + \\ + K_1 \left[ 6\mathbf{r}_\Omega - \frac{1}{2} \sum_n \{ \mathbf{r}_\Omega^{(+)}(n) - \mathbf{r}_\Omega^{(-)}(n) + \right. \\ \left. + \mathbf{r}_{\Omega-\epsilon_n}^{(+)}(n) + \mathbf{r}_{\Omega-\epsilon_n}^{(-)}(n) \} \right] = \mathbf{F}_\Omega^{(\text{Br})} \\ (\zeta + 2\zeta_1) \dot{\mathbf{r}}_\Omega^{(-)}(n) + K_1 [\mathbf{r}_\Omega^{(-)}(n) + \mathbf{r}_\Omega - \mathbf{r}_{\Omega+\epsilon_n}] + \\ + 2K \mathbf{r}_\Omega^{(-)}(n) = \mathbf{F}_\Omega^{(\text{Br})}(n, 2) - \mathbf{F}_\Omega^{(\text{Br})}(n, 1) \\ \zeta \dot{\mathbf{r}}_\Omega^{(+)}(n) + K_1 [\mathbf{r}_\Omega^{(+)}(n) - \mathbf{r}_\Omega - \mathbf{r}_{\Omega+\epsilon_n}] = \\ = \mathbf{F}_\Omega^{(\text{Br})}(n, 2) + \mathbf{F}_\Omega^{(\text{Br})}(n, 1) \end{array} \right. \quad (5)$$

Величина  $\mathbf{r}_\Omega^{(-)}(n)$  описывает релаксацию проекций стержня на оси декартовой системы координат и характеризует его вращательную подвижность. Величина  $\mathbf{r}_\Omega^{(+)}(n)/2$  есть координата центра стержня, она определяет его поступательную подвижность. Усредняя второе уравнение системы (5) с равновесной функцией распределения, можно получить среднюю проекцию стержня вдоль оси натяжения:

$$\langle \mathbf{r}_\Omega^{(-)}(n) \rangle = b_0 \mathbf{e}_n, \quad (6)$$

где  $b_0 = \frac{K_1}{K_1 + 2K} h$ . Здесь  $h = \langle |\mathbf{r}_\Omega - \mathbf{r}_{\Omega+\epsilon_n}| \rangle$  – средний размер ячейки крупнозернистой сетки (рис. 2), которая моделирует набухший гель.

Удобно рассматривать динамику элементов используемой модели сетки с внедренными стержнями относительно средних положений:

$$\mathbf{r}_\Omega = \langle \mathbf{r}_\Omega \rangle + \delta \mathbf{r}_\Omega, \quad \mathbf{r}_\Omega^{(\pm)}(n) = \langle \mathbf{r}_\Omega^{(\pm)}(n) \rangle + \delta \mathbf{r}_\Omega^{(\pm)}(n) \quad (7)$$

Поскольку уравнения движения для величин  $\{\mathbf{r}\}$  являются линейными, изменение приращений  $\{\delta \mathbf{r}\}$  описывается также линейными уравнениями, аналогичными соотношению (5) для  $\{\mathbf{r}\}$ .

Система (5) может быть решена методом нормальных координат. Нормальные координаты  $\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{q}_n^{(\pm)}$  представляют собой линейные комбинации величин  $\{\delta \mathbf{r}\}$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{q}(\Psi) &= \sum_{\Omega} (\delta \mathbf{r}_\Omega) \exp[i\Omega\Psi] \\ \text{и} \quad \mathbf{q}_n^{(\pm)}(\Psi) &= \sum_{\Omega} (\delta \mathbf{r}_\Omega^{(\pm)}) \exp[i\Omega\Psi], \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\Psi$  – волновой вектор. Применяя преобразование Фурье к системе (5) (умножая все уравнения на  $\exp[i\Omega\Psi]$  и суммируя по  $\Omega$ ), получаем

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\mathbf{q}} + \frac{2K_N}{\zeta_N} \left[ 3 - \sum_n \cos \Psi_n \right] \mathbf{q} + \\ + \frac{K_1}{\zeta_N} \left[ 6\mathbf{q} - \frac{1}{2} \sum_n \{ \mathbf{q}_n^{(+)}(e^{i\Psi_n} + 1) + \mathbf{q}_n^{(-)}(e^{-i\Psi_n} - 1) \} \right] = \\ = \frac{\tilde{\mathbf{F}}^{(\text{Br})}(\Psi)}{\zeta_N} \\ \dot{\mathbf{q}}_n^{(-)} + \frac{K_1 + 2K}{\zeta + 2\zeta_1} \mathbf{q}_n^{(-)} - \frac{K_1}{\zeta + 2\zeta_1} (e^{-i\Psi_n} - 1) \mathbf{q}_n^{(+)} = \\ = [\tilde{\mathbf{F}}_{n, 2}^{(\text{Br})}(\Psi) - \tilde{\mathbf{F}}_{n, 1}^{(\text{Br})}(\Psi)] / (\zeta + 2\zeta_1) \\ \dot{\mathbf{q}}_n^{(+)} + \frac{K_1}{\zeta} \mathbf{q}_n^{(+)} - \frac{K_1}{\zeta} (e^{-i\Psi_n} + 1) \mathbf{q}_n^{(-)} = \\ = [\tilde{\mathbf{F}}_{n, 2}^{(\text{Br})}(\Psi) + \tilde{\mathbf{F}}_{n, 1}^{(\text{Br})}(\Psi)] / \zeta \end{array} \right. \quad (9)$$

Здесь  $\tilde{\mathbf{F}}^{(\text{Br})}(\Psi)$ ,  $\tilde{\mathbf{F}}_{n, 1}^{(\text{Br})}(\Psi)$  и  $\tilde{\mathbf{F}}_{n, 2}^{(\text{Br})}(\Psi)$  – Фурье-образы броуновских сил:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{F}}^{(\text{Br})}(\Psi) &= \sum_{\Omega} \mathbf{F}_\Omega^{(\text{Br})} \exp[i\Omega\Psi], \\ \tilde{\mathbf{F}}_{n, j}^{(\text{Br})}(\Psi) &= \sum_{\Omega} \mathbf{F}_\Omega^{(\text{Br})}(n, j) \exp[i\Omega\Psi] \\ &\quad (j = 1, 2) \end{aligned} \quad (10)$$

Из системы (9) следует, что динамические уравнения для проекций нормальных координат сетки  $\mathbf{q}$  и стержней  $\mathbf{q}_n^{(\pm)}$  вдоль одной из осей декартовой системы координат не зависят от соответствующих уравнений для  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{q}_n^{(\pm)}$  вдоль двух других осей этой системы координат. Рассмотрим уравнения движения узлов сетки и стержней вдоль одной из осей декартовой системы координат (уравнения движения для  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{q}_n^{(\pm)}$  вдоль двух других осей аналогичны). Система (4) для нормальных координат  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{q}_n^{(\pm)}$  вдоль данной оси может быть представлена в матричном виде

$$\dot{\mathbf{Q}} + \hat{A}\mathbf{Q} = \mathbf{f}, \quad (11)$$

где семимерный вектор  $\mathbf{Q}$  содержит семь нормальных координат, соответствующих семи степеням свободы в ячейке крупнозернистой модели сетки, а вектор  $\mathbf{f}$  – семь Фурье-образов броуновских сил, приложенных к семи центрам вязкого сопротивления в ячейке:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ q_{n=x}^{(-)} \\ q_{n=y}^{(-)} \\ q_{n=z}^{(-)} \\ q_{n=x}^{(+)} \\ q_{n=y}^{(+)} \\ q_{n=z}^{(+)} \end{pmatrix}, \quad (12)$$

$$\mathbf{f} = \begin{pmatrix} \tilde{F}_{\Omega}^{(Br)}/\zeta_N \\ [\tilde{F}_{n=x, 2}^{(Br)} - \tilde{F}_{n=x, 1}^{(Br)}]/(\zeta + 2\zeta_1) \\ [\tilde{F}_{n=y, 2}^{(Br)} - \tilde{F}_{n=y, 1}^{(Br)}]/(\zeta + 2\zeta_1) \\ [\tilde{F}_{n=z, 2}^{(Br)} - \tilde{F}_{n=z, 1}^{(Br)}]/(\zeta + 2\zeta_1) \\ [\tilde{F}_{n=x, 2}^{(Br)} + \tilde{F}_{n=x, 1}^{(Br)}]/\zeta \\ [\tilde{F}_{n=y, 2}^{(Br)} + \tilde{F}_{n=y, 1}^{(Br)}]/\zeta \\ [\tilde{F}_{n=z, 2}^{(Br)} + \tilde{F}_{n=z, 1}^{(Br)}]/\zeta \end{pmatrix}$$

Матрица  $\hat{A}$  в уравнении (11) – матрица коэффициентов системы (9):

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} a & a_{n=x}^{(-)} & a_{n=y}^{(-)} & a_{n=z}^{(-)} & a_{n=x}^{(+)} & a_{n=y}^{(+)} & a_{n=z}^{(+)} \\ b_{n=x}^{(-)} & \tau_r^{-1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ b_{n=y}^{(-)} & 0 & \tau_r^{-1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ b_{n=z}^{(-)} & 0 & 0 & \tau_r^{-1} & 0 & 0 & 0 \\ b_{n=x}^{(+)} & 0 & 0 & 0 & \tau_t^{-1} & 0 & 0 \\ b_{n=y}^{(+)} & 0 & 0 & 0 & 0 & \tau_t^{-1} & 0 \\ b_{n=z}^{(+)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \tau_t^{-1} \end{pmatrix} \quad (13)$$

Элементы матрицы  $\hat{A}$  имеют размерность обратного времени:

$$\tau_r^{-1} = \frac{K_1 + 2K}{\zeta + 2\zeta_1}, \quad \tau_t^{-1} = \frac{K_1}{\zeta} \quad (14)$$

$$a = \frac{6K_1 + 4K_N\eta}{\zeta_N}, \quad a_n^{(\pm)} = -\frac{K_1}{2\zeta_N}(e^{i\Psi_n} \pm 1) \quad (15)$$

$$b_n^{(-)} = -\frac{K_1(e^{-i\Psi_n} - 1)}{\zeta + 2\zeta_1}, \quad b_n^{(+)} = -\frac{K_1(e^{-i\Psi_n} + 1)}{\zeta},$$

где параметр  $\eta$  определяется компонентами волнового вектора

$$\eta = \sin^2(\Psi_x/2) + \sin^2(\Psi_y/2) + \sin^2(\Psi_z/2) \quad (16)$$

Многие физические величины, проявляющиеся в различных релаксационных свойствах (включая диэлектрическую релаксацию, рассматриваемую в данной работе), определяются корреляционными функциями вида  $\langle Q_k(\Psi, t)Q_j(\Psi', 0)^*\rangle$ . Здесь  $Q_k$  и  $Q_j$  – компоненты семимерного вектора  $\mathbf{Q}$ , содержащего семь нормальных координат  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{q}_n^{(\pm)}$  (уравнение (12)). Умножая уравнение (11) на величину  $Q_j(\Psi', 0)^*$  и усредняя с неравновесной функцией распределения при учете  $\langle \mathbf{F}_{\Omega}^{(Br)}(t)\mathbf{r}_{\Omega}(0) \rangle = 0$ , можно получить уравнение для временной зависимости корреляционной функции  $\langle \mathbf{Q}(\Psi, t)Q_j(\Psi', 0)^*\rangle$ :

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{Q}(\Psi, t)Q_j(\Psi', 0)^* \rangle + \hat{A} \langle \mathbf{Q}(\Psi, t)Q_j(\Psi', 0)^* \rangle = 0 \quad (17)$$

Решение линейного уравнения (17) может быть представлено в виде

$$\langle \mathbf{Q}(\Psi, t) Q_j(\Psi', 0)^* \rangle = \sum_{p=1}^7 C_{j,p} \Lambda_p \exp[-\lambda_p t], \quad (18)$$

где  $\lambda_p$  и  $\Lambda_p$  – собственные числа и собственные векторы матрицы  $\hat{A}$

$$\hat{A} \Lambda_p = \lambda_p \Lambda_p \quad \text{для } p = 1 \dots 7 \quad (19)$$

Постоянные  $C_{j,p}$  определяются из начальных условий при  $t = 0$ :

$$\sum_{p=1}^7 C_{j,p} \Lambda_p = \langle \mathbf{Q}(\Psi, 0) Q_j(\Psi', 0)^* \rangle \quad (20)$$

Умножая уравнение (11) при  $t = 0$  на величину  $Q_j(\Psi', 0)^*$  и усредняя с равновесной функцией распределения, можно получить выражение для  $\langle \mathbf{Q}(\Psi, 0) Q_j(\Psi', 0)^* \rangle$ :

$$\langle \mathbf{Q}(\Psi, 0) Q_j(\Psi', 0)^* \rangle = \hat{A}^{-1} \langle \mathbf{f}(\Psi, 0) Q_j(\Psi', 0)^* \rangle \quad (21)$$

Используя уравнение (10) и учитывая соотношения  $\langle (\mathbf{F}_k^{(Br)})_\xi(r_j)_\xi \rangle = kT\delta_{kj}$  и  $\sum_{\Omega} \exp[i\Omega(\Psi - \Psi')] = (2\pi)^3 \delta(\Psi - \Psi')$ , получаем

$$\langle f_k(\Psi, 0) Q_j(\Psi', 0)^* \rangle = (2\pi)^3 kT \delta(\Psi - \Psi') \delta_{kj} g_{jj} \quad (22)$$

Здесь  $\delta(\Psi - \Psi')$  – дельта-функция,  $\delta_{kj}$  – символ Кронекера и  $g_{jk}$  – диагональная матрица, содержащая коэффициенты трения, соответствующие семи компонентам вектора  $\mathbf{f}$  в уравнении (12):

$$\hat{g} = \text{diag}\left(\frac{1}{\zeta_N}, \frac{2}{\zeta + 2\zeta_1}, \frac{2}{\zeta + 2\zeta_1}, \frac{2}{\zeta + 2\zeta_1}, \frac{2}{\zeta}, \frac{2}{\zeta}, \frac{2}{\zeta}\right) \quad (23)$$

Из уравнений (20)–(23) следует выражение для параметра  $C_{j,p}$ :

$$C_{j,p} = (2\pi)^3 kT \delta(\Psi - \Psi') g_{jj} \frac{1}{\lambda_p} (\mathbf{V}_p)_j \quad (24)$$

Подставляя уравнение (24) в (18), получаем выражение для  $\langle Q_k(\Psi, t) Q_j(\Psi', 0)^* \rangle$ :

$$\begin{aligned} & \langle Q_k(\Psi, t) Q_j(\Psi', 0)^* \rangle = \\ & = (2\pi)^3 kT \delta(\Psi - \Psi') g_{jj} \sum_{p=1}^7 (\Lambda_p)_k (\mathbf{V}_p)_j \frac{1}{\lambda_p} \exp[-\lambda_p t] \end{aligned} \quad (25)$$

Здесь  $\Lambda_p$  и  $\mathbf{V}_p$  – ортонормированные право- и левосторонние собственные векторы для матрицы  $\hat{A}$ :

$$\hat{A} \Lambda_p = \lambda_p \Lambda_p, \quad (\mathbf{V}_p)^+ \hat{A} = (\mathbf{V}_p)^+ \lambda_p, \quad (26)$$

$$\text{где } (\mathbf{V}_k)^+ \Lambda_p = \delta_{kp}.$$

Таким образом, корреляционные функции  $\langle Q_k(\Psi, t) Q_j(\Psi', 0)^* \rangle$  определяются собственными числами  $\lambda$ , а также право- и левосторонними собственными векторами матрицы  $\hat{A}$ .

Характеристическое уравнение для собственных чисел имеет вид

$$\begin{aligned} & (\tau_t^{-1} - \lambda)^2 (\tau_r^{-1} - \lambda)^2 \left( (a - \lambda)(\tau_t^{-1} - \lambda)(\tau_r^{-1} - \lambda) - \right. \\ & \left. - (\tau_t^{-1} - \lambda) \frac{2K_1^2 \eta}{(\zeta + 2\zeta_1)\zeta_N} - (\tau_r^{-1} - \lambda) \frac{2K_1(3 - \eta)}{\tau_t \zeta_N} \right) = 0 \end{aligned} \quad (27)$$

Собственные векторы для каждого собственного числа  $\lambda$  приведены в Приложении. Из уравнения (27) следует, что релаксационный спектр  $\tau(\Psi) = 1/\lambda(\Psi)$  состоит из трех ветвей времен релаксации, которые являются решениями кубического уравнения, соответствующего третьему множителю в левой части уравнения (27). Эти времена являются функциями параметра  $\eta = \sin^2(\Psi_x/2) + \sin^2(\Psi_y/2) + \sin^2(\Psi_z/2)$  и зависят от волнового вектора  $\Psi$ , задающего масштаб движений в сетке. Кроме того, релаксационный спектр включает в себя два дважды вырожденных времени релаксации  $\tau_r$  и  $\tau_t$ , которые не зависят от волнового вектора (уравнение (14)). Собственные векторы для этих времен релаксации содержат нулевые компоненты, соответствующие нормальной координате  $q(t)$  для узла сетки (первые компоненты в уравнениях (47)–(51) Приложения):  $q(t) = 0$ . Это означает, что характерные движения, отвечающие временам  $\tau_r$  и  $\tau_t$ , соответствуют движениям при неподвижных узлах крупнозернистой сетки. Из уравнений (47)–(51) Приложения можно увидеть, что времена  $\tau_r$  и  $\tau_t$  отвечают вращательной и поступательной подвижности стержней при неподвижных узлах крупнозернистой сетки.

Время  $\tau_r$  (уравнение (14)) зависит от значения упругой константы  $K$  (среднего значения множителя Лагранжа для стержня). Согласно методу [14–17], используемому в настоящей работе для

описания подвижности жестких стержней, величина  $K$  должна быть такой, чтобы среднеквадратичная длина эластического элемента  $\langle \mathbf{r}_{\Omega}^{(-)}(n)^2 \rangle$ , была равна длине стержня  $l$ :

$$\langle \mathbf{r}_{\Omega}^{(-)}(n)^2 \rangle = l^2 \quad (28)$$

Используя обратное преобразование Фурье,

$$\delta \mathbf{r}_{\Omega} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\Psi \mathbf{q}(\Psi) \exp[-i\Psi\Omega], \quad (29)$$

$$\delta \mathbf{r}_{\Omega}^{(\pm)} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\Psi \mathbf{q}_n^{(\pm)}(\Psi) \exp[-i\Psi\Omega]$$

значение величины  $\langle \mathbf{r}_{\Omega}^{(-)}(n)^2 \rangle$  можно представить в виде

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}_{\Omega}^{(-)}(n)^2 \rangle - b_0^2 &= (2\pi)^{-6} \int d\Psi \int d\Psi' \times \\ &\times \exp[-i\Omega(\Psi - \Psi')] \langle Q_2(\Psi, 0) Q_2(\Psi', 0)^* \rangle = \quad (30) \\ &= \frac{6kT}{\zeta + 2\zeta_1} (2\pi)^{-3} \int d\Psi \hat{A}_{22}^{-1}(\Psi), \end{aligned}$$

где  $b_0 = K_1 h / (K_1 + 2K)$  определяется уравнением (6). При использовании уравнений (6), (13) и (30) условие (28) запишется так:

$$\begin{aligned} 1 &= \left(\frac{h}{l}\right)^2 \left(\frac{K_1}{K_1 + 2K}\right)^2 + \\ &+ \frac{6kT/l^2}{K_1 + 2K} \left[ 1 + \frac{1}{6} \frac{K_1^2}{KK_1 + K_N(K_1 + 2K)} \right] \quad (31) \end{aligned}$$

Величина среднеквадратичной длины эластического элемента, внедренного в сетку, зависит не только от его коэффициента упругости  $K$ , но и от других параметров сетки ( $K_N$ ,  $K_1$  и  $h/l$ ). Поэтому условие фиксации среднеквадратичной длины эластического элемента (условие (28)), приводит к зависимости коэффициента упругости  $K$  от параметров  $K_N$ ,  $K_1$  и  $h/l$  (уравнение (31)).

С помощью выражений (31) и (14) можно рассчитать значения эффективной постоянной упругости  $K$  и характерных времен  $\tau_r$  и  $\tau_t$ , как функции вязкоупругих параметров модели сетки  $K_1/(2kT/l^2)$ ,  $K_N/(3kT/l^2)$ ,  $h/l$  и  $\zeta_N/\zeta$ . Для каждого набора вязкоупругих параметров модели можно получить значения времен релаксации стержней, внедренных в сетку, в зависимости от фактора

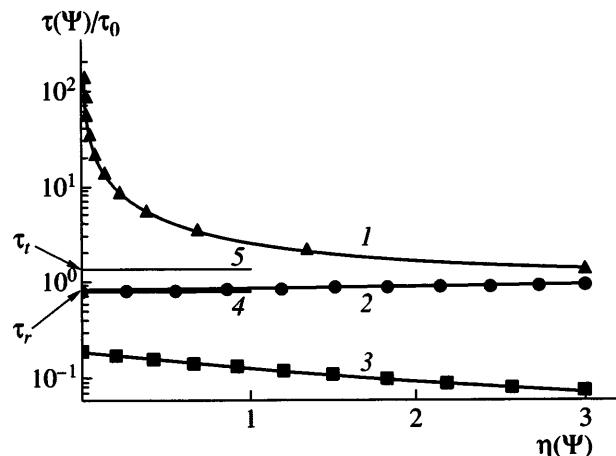


Рис. 3. Времена релаксации внедренных стержней  $\tau(\Psi)$  как функции параметра  $\eta = \sin^2(\Psi_x/2) + \sin^2(\Psi_y/2) + \sin^2(\Psi_z/2)$ : 1, 2, 3 – ветви I, II, III релаксационного спектра; 4, 5 – характерные времена  $\tau_r$  и  $\tau_t$ ,  $K_1/(3kT/l^2) = 1$ ,  $K_N/(3kT/l^2) = 1$ ,  $\zeta_N/\zeta = 1$ ,  $h/l = 1$ . Время ориентационной диффузии свободного стержня  $\tau_0 = \zeta l^2/4kT$ .

$\eta = \sin^2(\Psi_x/2) + \sin^2(\Psi_y/2) + \sin^2(\Psi_z/2)$ , задающего характерный масштаб движений в сетке. На рис. 3 приведена зависимость времен релаксации стержней, внедренных в полимерную сетку, от фактора  $\eta$  при сравнимых величинах вязкоупругих параметров стержней и сетки. Видно, что в отличие от свободных стержней, характеризующихся одним временем вращательной подвижности  $\tau_0 = \zeta l^2/4kT$ , спектр времен релаксации стержней, внедренных в сетку, состоит из нескольких ветвей и простирается до больших времен (соответствующих коллективной динамике цепей в сетке). При варьировании вязкоупругих параметров модели, значения времен релаксации стержней, внедренных в сетку, будут изменяться, что может проявиться в релаксационных свойствах внедренных стержней.

#### ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ВНЕДРЕННЫХ СТЕРЖНЕЙ С ПОСТОЯННЫМ ДИПОЛЬНЫМ МОМЕНТОМ

Полученные выше релаксационные спектры системы полимерная сетка–внедренные частицы могут быть использованы для исследования диэлектрической релаксации полярных стержней, внедренных в полимерную сетку. Рассматривается случай, когда каждый стержень имеет постоян-

ный дипольный момент, направленный вдоль его длинной оси. При случайному внедрении стержней в сетку их дипольные моменты ориентируются хаотично по отношению к фрагментам сетки. В этом случае автокорреляционная функция полного дипольного момента системы полярных стержней,  $\mathbf{M}(t)$ , определяется автокорреляционной функцией ориентации вектора, направленного вдоль длинной оси выделенного стержня  $\mathbf{r}_\Omega^{(-)}(t)$ , поскольку отсутствует корреляция ориентаций дипольных моментов различных стержней [12]:

$$\frac{\langle \mathbf{M}(t)\mathbf{M}(0) \rangle}{\langle \mathbf{M}(0)^2 \rangle} = \frac{\langle \mathbf{r}_\Omega^{(-)}(t)\mathbf{r}_\Omega^{(-)}(0) \rangle - \langle \mathbf{r}_\Omega^{(-)} \rangle^2}{\langle (\mathbf{r}_\Omega^{(-)})^2 \rangle - \langle \mathbf{r}_\Omega^{(-)} \rangle^2} \quad (32)$$

В рамках теории линейного отклика частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon(\omega)$  определяется автокорреляционной функцией дипольного момента стержней [12]

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon(\infty)}{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)} = 1 - i\omega \int_0^\infty dt \exp[-i\omega t] \frac{\langle \mathbf{M}(t)\mathbf{M}(0) \rangle}{\langle \mathbf{M}(0)^2 \rangle} \quad (33)$$

или, согласно уравнению (32), автокорреляционной функцией ориентации вектора, направленного вдоль длинной оси стержня

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon(\infty)}{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)} &= \\ &= 1 - i\omega \int_0^\infty dt \exp[-i\omega t] \frac{\langle \mathbf{r}_\Omega^{(-)}(t)\mathbf{r}_\Omega^{(-)}(0) \rangle - \langle \mathbf{r}_\Omega^{(-)} \rangle^2}{\langle (\mathbf{r}_\Omega^{(-)})^2 \rangle - \langle \mathbf{r}_\Omega^{(-)} \rangle^2} \quad (34) \end{aligned}$$

Автокорреляционную функцию вектора, направленного вдоль длинной оси стержня, можно вычислить с помощью уравнений (6), (7), (29) и (25):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}_\Omega^{(-)}(t)\mathbf{r}_\Omega^{(-)}(0) \rangle - \langle \mathbf{r}_\Omega^{(-)} \rangle^2 &= \\ &= (2\pi)^{-6} \int d\Psi \int d\Psi' \exp[-i\Omega(\Psi - \Psi')] \times \\ &\quad \times \langle Q_2(\Psi, t)Q_2(\Psi', 0)^* \rangle = \quad (35) \\ &= \frac{6kT}{\zeta + 2\zeta_1} \sum_{p=1}^7 \int d\Psi (\Lambda_p(\Psi))_2(\mathbf{V}_p(\Psi))_2 \frac{\exp[-\lambda_p t]}{\lambda_p} \end{aligned}$$

Используя выражения для право- и левосторонних собственных векторов матрицы  $\hat{A}$  ( $\Lambda_p$  и  $\mathbf{V}_p$ ),

приведенных в Приложении для всех времен релаксации системы, можно получить вклады всех ветвей спектра во временную зависимость автокорреляционной функции  $\langle \mathbf{r}_\Omega^{(-)}(t)\mathbf{r}_\Omega^{(-)}(0) \rangle$ . Динамика поступательного движения стержней, характеризуемого временем  $\tau_r = \zeta/K_1$  (уравнение (14)), не дает вклада в ориентационную автокорреляционную функцию  $\langle \mathbf{r}_\Omega^{(-)}(t)\mathbf{r}_\Omega^{(-)}(0) \rangle$ . Вклады времен ветвей I, II, III релаксационного спектра являются функциями только параметра  $\eta$ :  $\eta = \sin^2(\Psi_x/2) + \sin^2(\Psi_y/2) + \sin^2(\Psi_z/2)$ . Это позволяет произвести замену переменных интегрирования  $d\Psi$  в правой части уравнения (35) на новые переменные  $d\eta dS$  ( $dS$  – бесконечно малая площадь на поверхности  $S(\eta)$ , задаваемой уравнением  $\eta = \sin^2(\Psi_x/2) + \sin^2(\Psi_y/2) + \sin^2(\Psi_z/2)$ ), а затем проинтегрировать по положению точки на поверхности  $S(\eta)$  при заданном  $\eta$ . Тогда уравнение (35) перепишется в виде

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}_\Omega^{(-)}(t)\mathbf{r}_\Omega^{(-)}(0) \rangle - \langle \mathbf{r}_\Omega^{(-)} \rangle^2 &= \\ &= \frac{4kT}{K_1 + 2K} \left[ \exp[-t/\tau_r] + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{p=1}^3 \int_0^3 d\eta \frac{K_1^2 W(\eta) \eta \exp[-\lambda_p t]}{\lambda_p (\lambda_p - \tau_r^{-1}) \tau_r C_p(\zeta + 2\zeta_1) \zeta_N} \right] \quad (36) \end{aligned}$$

Функция  $W(\eta)$  задается с помощью интеграла по поверхности  $S(\eta)$ :

$$W(\eta) = \int_{S(\eta)} dS J(\eta, \mathbf{S}) \quad (37)$$

Здесь  $J(\eta, \mathbf{S})$  – якобиан преобразования от переменной  $\Psi$  к переменной  $\eta$ :  $d\Psi = J(\eta, \mathbf{S})d\eta dS$ , где вектор  $\mathbf{S}$  задает положение точки на поверхности  $S(\eta)$ . На рис. 4 показан график функции  $W(\eta)$ . Параметр  $C_p$  в уравнении (36) определяется с помощью соотношения (46), приведенного в Приложении.

Удобно представить корреляционную функцию  $\langle \mathbf{r}_\Omega^{(-)}(t)\mathbf{r}_\Omega^{(-)}(0) \rangle$  в виде интеграла по временам релаксации с использованием функции распределения времен релаксации  $L(\tau)$ :

$$\frac{\langle \mathbf{r}_{\Omega}^{(-)}(t) \mathbf{r}_{\Omega}^{(-)}(0) \rangle - \langle \mathbf{r}_{\Omega}^{(-)} \rangle^2}{\langle (\mathbf{r}_{\Omega}^{(-)})^2 \rangle - \langle \mathbf{r}_{\Omega}^{(-)} \rangle^2} = \int_0^{\infty} d \ln \tau L(\tau) \exp[-t/\tau] \quad (38)$$

Чтобы получить выражение для функции распределения  $L(\tau)$ , нужно перейти от переменной интегрирования  $\eta$  в правой части уравнения (36) к новой переменной  $\tau = 1/\lambda$ . Для этого необходимо получить зависимость  $\eta = \eta(\tau)$ . Она может быть получена путем решения уравнения (27) относительно параметра  $\eta$ :

$$\eta = \frac{(3 + (1 - \tau_r/\tau) \zeta_N/2\zeta)(1 - \tau_r/\tau)(\tau_r/\tau)}{(1 - \tau_r/\tau) - \Delta(1 - \tau_r/\tau) + (2K_N/K_1)(1 - \tau_r/\tau)(1 - \tau_r/\tau)}, \quad (39)$$

где  $\Delta = \frac{K_1}{K_1 + 2K}$ . Подставляя уравнение (39) в (36), получаем выражение для  $L(\tau)$

$$L(\tau) = \left[ 1 + \frac{\Delta}{3(1 + 2K_N/K_1 - \Delta)} \right]^{-1} \left[ \frac{2}{3} \delta \left( \ln \frac{\tau}{\tau_r} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{3} \sum_{p=1}^3 W(\eta_p(\tau)) \frac{\Delta \eta(\tau)^2 (\tau/\tau_r - 1)}{(3 + (1 - \tau_r/\tau) \zeta_N/2\zeta)(1 - \tau_r/\tau)^2} \right] \quad (40)$$

Функция распределения времен релаксации  $L(\tau)$  позволяет рассчитать частотную зависимость комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ . Здесь  $\epsilon'(\omega)$  – вещественная часть диэлектрической проницаемости, а  $\epsilon''(\omega)$  – мнимая часть (фактор диэлектрических потерь):

$$\frac{\epsilon'(\omega) - \epsilon(\infty)}{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)} = 1 - \int_0^{\infty} d \ln \tau L(\tau) \frac{(\omega \tau)^2}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (41)$$

$$\frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)} = \int_0^{\infty} d \ln \tau L(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (42)$$

В настоящей работе основное внимание уделено исследованию частотной зависимости фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''(\omega)$  стержней, внедренных в полимерную сетку. Для этого используются уравнения (42), (40), (39), (31) и (14).

На рис. 5 показана функция распределения времен диэлектрической релаксации  $L(\tau)$  для системы свободных стержней, не внедренных в сетку (штриховая линия), и для стержней, внедренных в полимерную сетку (сплошные кривые). Линии I, II и III соответствуют ветвям спектра I, II и III.  $K_1/(3kT/l^2) = 5$ ,  $K_N/(3kT/l^2) = 4$ ,  $\zeta_N/\zeta = 10$ ,  $h/l = 2$ ,  $\tau_0 = \zeta l^2/4kT$ .

стержней и сетки. Функция распределения времен релаксации  $L(\tau)$  для системы свободных стержней содержит один δ-образный пик, соответствующий времени вращательной диффузии

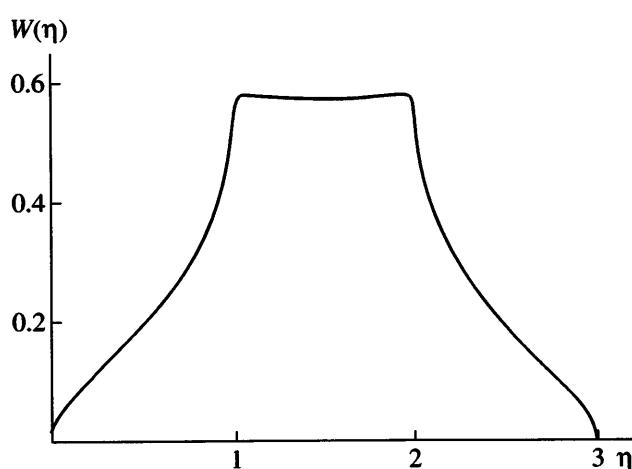


Рис. 4. Функция  $W(\eta)$ .

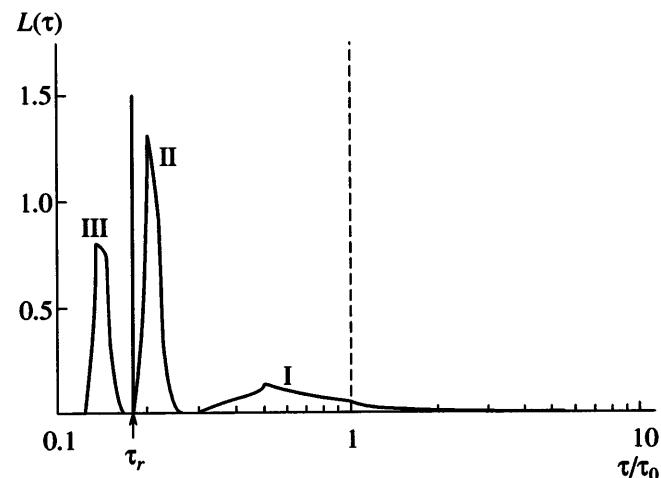
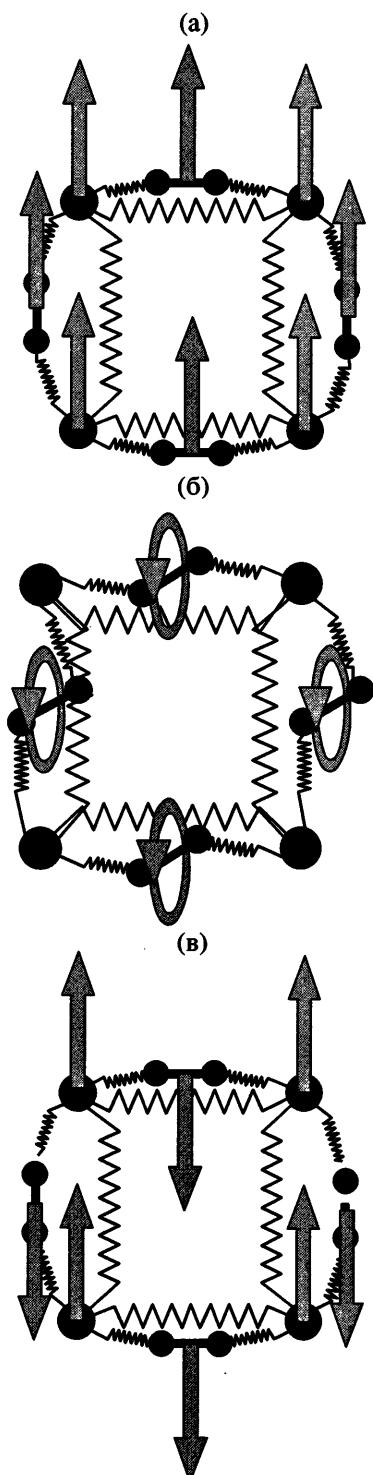


Рис. 5. Функция распределения времен релаксации  $L(\tau)$  для свободного стержня (штриховая линия) и для стержня, внедренного в полимерную сетку (сплошные кривые). Линии I, II и III соответствуют ветвям спектра I, II и III.  $K_1/(3kT/l^2) = 5$ ,  $K_N/(3kT/l^2) = 4$ ,  $\zeta_N/\zeta = 10$ ,  $h/l = 2$ ,  $\tau_0 = \zeta l^2/4kT$ .



**Рис. 6.** Характерные движения стержней и сетки при синфазном движении соседних ячеек модельной сетки (при  $\Psi \rightarrow 0$ ).  $\tau = \infty$  (а),  $\tau_r$  (б) и  $\tau_{\text{III}}$  (в).

свободного стержня  $\tau_0 = \zeta J^2 / 4kT$ . Функция распределения времен релаксации  $L(\tau)$  для стержней, внедренных в полимерную сетку, содержит  $\delta$ -об-

разный пик, соответствующий времени вращательной диффузии стержней в сетке при неподвижных узлах сетки  $\tau_r$ , а также три сплошные полосы (I–III), соответствующие колективной динамике стержней в сетке.

Каждой из трех колективных ветвей релаксационного спектра (I–III) соответствует характерный тип движения стержней и фрагментов сетки при синфазном движении элементов в соседних ячейках крупнозернистой сетки (при  $\Psi \rightarrow 0$ , или  $\eta \rightarrow 0$ ). Характерные движения для каждой ветви при  $\Psi \rightarrow 0$  могут быть получены путем анализа собственных векторов, приведенных в Приложении для времен каждой ветви. Ветвь I характеризуется бесконечно большими временами при  $\Psi \rightarrow 0$  и отвечает поступательной подвижности стержней (когда  $q^{(-)} = 0$ ) при синфазном движении узлов сетки и центров стержней (рис. 6а). Характерные движения ветви II при  $\Psi \rightarrow 0$  соответствуют синфазному вращательному движению стержней в соседних ячейках при неподвижных узлах сетки и центрах стержней (когда  $q = q^{(+)} = 0$  – см. рис. 6б). Этой ветви отвечает релаксационное время  $\tau_r = (\zeta + 2\zeta_1)/(K_1 + 2K)$  при  $\Psi \rightarrow 0$ . Ветвь III характеризуется при  $\Psi \rightarrow 0$  поступательной подвижностью стержней (когда  $q^{(-)} = 0$ ) и противофазным движением узлов сетки и центров стержней (рис. 6в). Такому движению отвечает характерное время  $\tau_{\text{III}} = \tau_r/(1 + 6\zeta/\zeta_N)$ .

Каждая ветвь релаксационного спектра дает свой вклад в фактор диэлектрических потерь внедренных стержней. На рис. 7 показана частотная зависимость фактора диэлектрических потерь внедренных стержней  $\epsilon''(\omega)$  (полужирная кривая) при сопоставимых значениях параметров внедренных стержней и фрагментов сетки, соответствующих рис. 5. Вклад каждой ветви отвечает линиям 1–4. Значения характерных частот, относящихся к максимумам вкладов каждой из ветвей в суммарную величину фактора диэлектрических потерь (максимумы линий 1–4), равны обратным временам, соответствующим максимумам функции распределения времен релаксации  $L(\tau)$ .

При сравнимых значениях вязкоупругих параметров стержней и сетки ( $0.5 < K_1/(3kT/l^2) < 5$ ,  $0.5 < K_N/(3kT/l^2) < 5$ ,  $0.5 < \zeta_N/6\zeta < 2$ ) времена релаксации, отвечающие максимумам функции распределения времен релаксации  $L(\tau)$  оказываются

близкими друг к другу и находятся рядом с характерным временем вращательной диффузии стержня  $\tau_r$ , при неподвижных узлах крупнозернистой сетки. В данном случае частотная зависимость фактора диэлектрических потерь стержней, внедренных в сетку, имеет один максимум при частоте  $\sim \tau_r^{-1}$ . Однако характерное время  $\tau_r$  стержней, внедренных в сетку, оказывается меньше, чем время вращательной диффузии свободных стержней  $\tau_0 = \zeta l^2 / 4kT$  за счет квазиупругих взаимодействий стержней с сеткой. Это приводит к тому, что при сравнимых значениях вязкоупругих параметров стержней и сетки максимум фактора диэлектрических потерь для стержней, внедренных в сетку, смешен в область высоких частот по сравнению с таковым для системы свободных стержней (рис. 7).

Молекулярная подвижность и диэлектрическая релаксация стержней, внедренных в полимерную сетку, сильно зависят от параметра  $K_1/(3kT/l^2)$ , характеризующего величину квазиупругого взаимодействия стержней с сеткой. Параметр  $K_1$  определяет, в частности, среднеквадратичное смещение внедренных частиц от их равновесных положений:  $\langle \Delta r_c^2 \rangle$ , где  $r_c$  – координата центра стержня. Используя уравнения (21)–(23) и (29), можно получить выражение для  $\langle \Delta r_c^2 \rangle$ :

$$\frac{\langle \Delta r_c^2 \rangle}{l^2} = \frac{3kT/l^2}{2K_1} + \frac{kT/l^2}{K_N + K_1 K/(K_1 + 2K)} \quad (43)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (43) определяет среднеквадратичную флюктуацию центра стержня при фиксированных узлах сетки, второе – характеризует вклад среднеквадратичной флюктуации узлов сетки. Из выражения (43) следует, что при достаточно сильных взаимодействиях стержней с сеткой ( $K_1/(3kT/l^2) > 0.5$ ) большую роль в движении стержней играет подвижность узлов сетки. В этом случае (при  $K_1/(3kT/l^2) > 0.5$ ) можно ожидать сильное влияние сетки на динамику внедренных стержней. Напротив, при слабых взаимодействиях стержней с сеткой ( $K_1/(3kT/l^2) < 0.5$ ) стержень способен смещаться на расстояния больше своих размеров независимо от упругих параметров сетки ( $K_N/(3kT/l^2)$  и  $h/l$ ). Действительно, при  $K_1/(3kT/l^2) < 0.5$  имеем  $\langle \Delta r_c^2 \rangle / l^2 > (3kT/l^2)/2K_1 > 1$ .

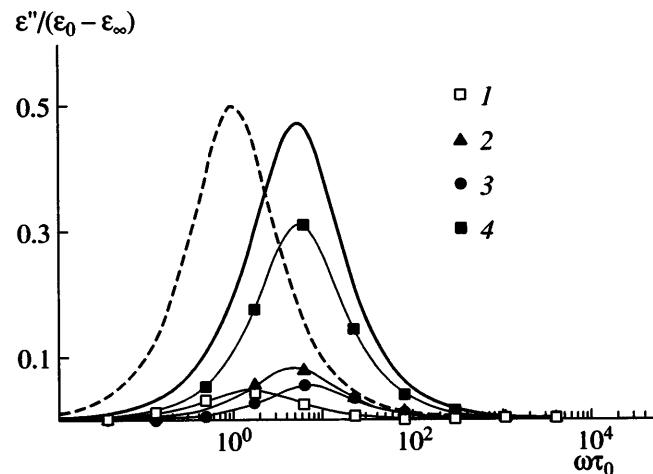


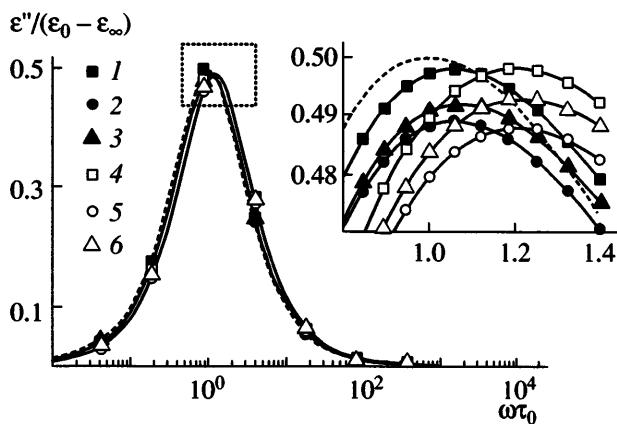
Рис. 7. Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''(\omega)$  для свободного стержня (штриховая кривая) и для стержней, внедренных в полимерную сетку (полужирная кривая). 1–3 – вклад ветвей I–III релаксационного спектра в  $\epsilon''(\omega)$ ; 4 – вклад времени  $\tau_r$ .  $K_1/(3kT/l^2) = 5$ ,  $K_N/(3kT/l^2) = 4$ ,  $\zeta_N/\zeta = 10$ ,  $h/l = 2$ .  $\tau_0 = \zeta l^2 / 4kT$ .

Оказывается, что диэлектрическая релаксация стержней при  $K_1/(3kT/l^2) < 0.5$  и  $K_1/(3kT/l^2) > 0.5$  различна.

*Фактор диэлектрических потерь при слабой интенсивности квазиупругих взаимодействий стержней с полимерной сеткой  $K_1/(3kT/l^2) < 0.5$*

Как было отмечено выше, при  $K_1/(3kT/l^2) < 0.5$  стержень, внедренный в полимерную сетку, способен смещаться на расстояния, большие его длины:  $\langle \Delta r_c^2 \rangle > l^2$ . Этот случай соответствует подвижности коротких стержней в сетке, длина которых сравнима с расстоянием между ближайшими узлами в сетке (или меньше его):  $l \leq h_0$ . В такой ситуации стержень способен свободно смещаться внутри ячейки исходной сетки ( $h_0$ ), так что  $\langle \Delta r_c^2 \rangle \approx h_0^2 > l^2$ .

Из уравнений (27) и (40) следует, что при  $K_1/(3kT/l^2) < 0.5$  максимумы функции распределения  $L(\tau)$  для ветвей I, II и III находятся вблизи характерных времен  $\tau_I = \zeta/K_1$ ,  $\tau_r = (\zeta + 2\zeta_1)/(K_1 + 2K)$  и  $\tau_{III} = \tau_I/(1 + 6\zeta/\zeta_N)$  соответственно. При  $K_1/(3kT/l^2) < 0.5$  характерные времена  $\tau_I = \zeta/K_1$  и  $\tau_{III} = \tau_I/(1 + 6\zeta/\zeta_N)$  для ветвей I и III могут значительно превышать время релаксации  $\tau_r$  для ветви II. Однако интенсивность максимумов вкладов



**Рис. 8.** Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''(\omega)$  для свободного стержня (штриховая кривая) и для стержней, внедренных в полимерную сетку при  $K_1/(3kT/l^2) = 0.5$  (1–6).  $K_N/(3kT/l^2) = 1$  (1, 3, 4, 6) и  $100$  (2, 5);  $\zeta_N/\zeta = 1$  (1, 2, 4, 5) и  $100$  (3, 6);  $h/l = 1$  (1–3) и  $2$  (4–6).

ветвей I и III в  $\epsilon''(\omega)$  оказывается малой при  $K_1/(3kT/l^2) < 0.5$ :  $L_{\max}^{(I)} \approx 0.5K_1/(3kT/l^2)$ ,  $L_{\max}^{(III)} \approx K_1/(3kT/l^2)$ . В то же время интенсивность максимума вклада ветви II, соответствующей времени  $\tau_r$ , велика при  $K_1/(3kT/l^2) < 0.5$ :  $L_{\max}^{(II)} \approx (3kT/l^2)/K_1$ . Это приводит к тому, что при  $K_1/(3kT/l^2) < 0.5$  частотная зависимость фактора диэлектрических потерь определяется в основном вкладом характерного времени  $\tau_r = (\zeta + 2\zeta_1)/(K_1 + 2K)$ . Но при  $K_1/(3kT/l^2) < 0.5$  характерное время  $\tau_r$  близко к времени вращательной диффузии свободного стержня ( $\tau_0 = \zeta l^2/4kT$ ):  $\tau_r \approx \tau_0 \left[ 1 - \frac{1}{4} \left\{ \frac{h}{l} \frac{K_1}{3kT/l^2} \right\}^2 \right]$ .

Поэтому в случае  $K_1/(3kT/l^2) < 0.5$  частотная зависимость  $\epsilon''(\omega)$  для стержней, внедренных в сетку, слабо отличается от таковой для свободных стержней (рис. 8). Таким образом, ориентационная подвижность коротких стержней, длина которых сравнима со средним расстоянием между соседними узлами сетки (или меньше его), слабо отличается от таковой для свободных стержней. Этот вывод подтверждает результаты работы [19], где было проведено компьютерное моделирование динамики стержней, внедренных в сетку, длина которых сравнима с размером ячейки полимерной сетки. В данном случае динамика стерж-

ней, внедренных в полимерную сетку, слабо отличается от таковой для свободных стержней [19].

#### Фактор диэлектрических потерь при сильной интенсивности квазиупругих взаимодействий стержней с полимерной сеткой $K_1/(3kT/l^2) > 0.5$

Движение стержня в сетке на большие расстояния затруднено при  $K_1/(3kT/l^2) > 0.5$ . Из соотношения (43) видно, что  $\langle \Delta r_C^2 \rangle < l^2$  при достаточно больших значениях  $K_1/(3kT/l^2) \gg 0.5$ . Если предположить, что стержень способен свободно смещаться лишь на расстояния порядка размера ячейки исходной сетки  $\langle \Delta r_C^2 \rangle \approx h_0^2$ , то случай  $K_1/(3kT/l^2) \gg 0.5$  (когда  $\langle \Delta r_C^2 \rangle < l^2$ ) соответствует длинным стержням в сетке:  $\langle \Delta r_C^2 \rangle \approx h_0^2 < l^2$ . Тогда (если  $K_1/(3kT/l^2) \gg 0.5$ ) движение сетки сильно влияет на подвижность стержней, в отличие от ситуации, рассмотренной в предыдущем разделе.

При  $K_1/(3kT/l^2) > 0.5$  максимумы функции распределения времен релаксации  $L(\tau)$ , соответствующие ветвям II и III (рис. 5), находятся вблизи характерных времен  $\tau_r = (\zeta + 2\zeta_1)/(K_1 + 2K)$  и  $\tau_{\text{III}} = \tau_r/(1 + 6\zeta/\zeta_N)$ , как и в случае  $K_1/(3kT/l^2) < 0.5$ . Однако время максимума  $L(\tau)$  для ветви I соответствует в случае  $K_1/(3kT/l^2) > 0.5$  характерному времени сетки  $\tau_N$ , а не времени трансляционного движения стержня ( $\tau_r = \zeta/K_1$ ) как для  $K_1/(3kT/l^2) > 0.5$ :

$$\tau_N = \frac{\zeta_N + 6\zeta}{4(K_N + K_1 K/(K_1 + 2K))} \quad (44)$$

Время  $\tau_N/3$  отвечает противофазному движению узлов крупнозернистой сетки при  $\Psi \rightarrow \pi$ , в которой коэффициент трения каждого узла равен суммарному коэффициенту трения фрагментов, примыкающих к узлу перенормированной модели сетки ( $\zeta_N + 6\zeta$ ), а постоянная упругости субцепей, соединяющих соседние узлы, равна суммарной упругости фрагментов между узлами “перенормированной” сетки ( $K_N + K_1 K/(K_1 + 2K)$ ).

Можно показать, что в случае  $K_1/(3kT/l^2) > 0.5$  два вклада в фактор диэлектрических потерь, соответствующие ветвям II и III непрерывного спектра, дают один максимум частотной зависимости  $\epsilon''(\omega)$ . Из соотношений (14) и (31) следует

асимптотическая зависимость характерного времени  $\tau_r$  при  $K_1/(3kT/l^2) > 0.5$ :  $\tau_r/\tau_{\text{III}} \approx 1.5[1 + 6\zeta/\zeta_N]$ . Из последнего соотношения видно, что при большом трении сетки ( $\zeta_N \geq 6\zeta$ ) характерные времена  $\tau_r$  и  $\tau_{\text{III}}$ , определяющие наибольшие вклады ветвей II и III в  $\epsilon''(\omega)$ , близки друг к другу. В этом случае два максимума, соответствующие временам  $\tau_r$  и  $\tau_{\text{III}}$ , накладываются и дают один максимум в  $\epsilon''(\omega)$  при характерной частоте  $\omega \approx 1/\tau_r$ . Для сетки с малым трением ( $\zeta_N \ll 6\zeta$ ) времена  $\tau_r$  и  $\tau_{\text{III}}$  сильно отличаются ( $\tau_{\text{III}} \ll \tau_r$ ), однако при этом интенсивность максимума, отвечающего времени  $\tau_{\text{III}}$ , значительно меньше такового для  $\tau_r$ :  $L(\tau_{\text{III}}) \ll L(\tau_r)$ . Последнее соотношение следует из уравнений (14) и (31) при  $\zeta_N \ll 6\zeta$  и  $K_1/(3kT/l^2) > 0.5$ . Таким образом, в случае  $K_1/(3kT/l^2) > 0.5$  (как при  $\zeta_N \geq 6\zeta$ , так и для  $\zeta_N \ll 6\zeta$ ) вклады ветвей II и III в частотную зависимость  $\epsilon''(\omega)$  дают один максимум, соответствующий частоте  $\omega \approx 1/\tau_r$ .

Если вклады ветвей II и III в случае  $K_1/(3kT/l^2) > 0.5$  дают один максимум частотной зависимости  $\epsilon''(\omega)$ , находящийся вблизи  $\omega \approx \tau_r^{-1}$ , то вклад ветви I может привести к появлению дополнительного максимума  $\epsilon''(\omega)$  при  $\omega \approx \tau_N^{-1}$ . Характерное время  $\tau_N$ , определяющее положение этого максимума (соотношение (43)), сильно зависит от значений параметров  $\zeta_N/\zeta$ ,  $K_1/(3kT/l^2)$ ,  $K_N/(3kT/l^2)$  и  $h/l$ .

**Влияние трения узлов  $\zeta_N$  на фактор диэлектрических потерь.** Коэффициент трения  $\zeta_N$  характеризует трение домена сетки, размер которого равен среднему расстоянию между соседними стержнями. Значение  $\zeta_N$  может быть больше, чем коэффициент трения стержня  $\zeta$ . Тогда характерное время  $\tau_N$  может быть больше, чем  $\tau_r = (\zeta + 2\zeta_1)/(K_1 + 2K)$ . При увеличении параметра  $\zeta_N/\zeta$  характерное время  $\tau_N$  смещается в область больших времен по сравнению с величиной  $\tau_r$ . Этот эффект приводит к появлению двух максимумов фактора диэлектрических потерь (рис. 9). Высокочастотный максимум соответствует локализованным движениям стержней при фиксированных положениях узлов сетки с характерным временем  $\tau_r$ . Низкочастотный максимум обусловлен вовлечением стержней в коллективную динамику цепей сетки и определяется характерным временем  $\tau_N$ . При увеличении параметра  $\zeta_N/\zeta$  низкочастотный максимум  $\epsilon''(\omega)$  сдвигается в

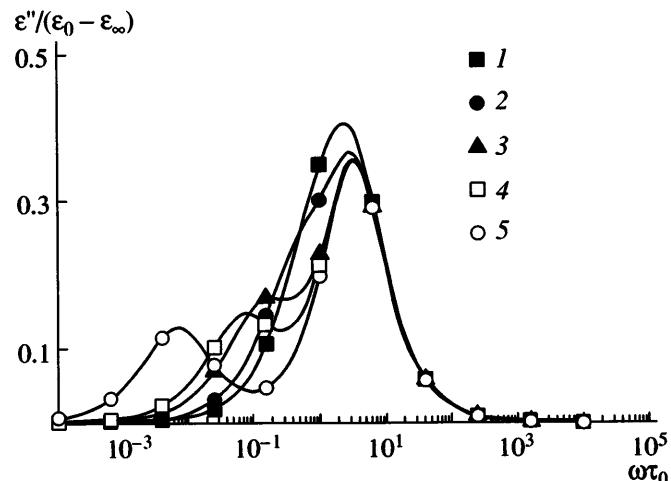
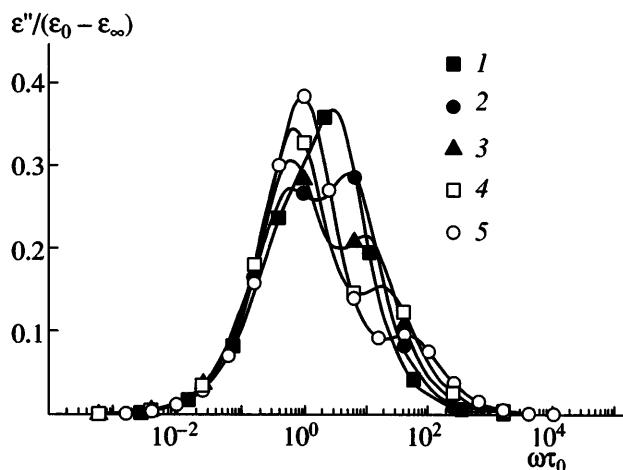


Рис. 9. Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''(\omega)$  стержней, внедренных в полимерную сетку, при фиксированных значениях  $K_1/(3kT/l^2) = 5$ ,  $K_N/(3kT/l^2) = 1$ ,  $h/l = 1$  и при  $\zeta_N/\zeta = 1$  (1), 10 (2), 50 (3), 100 (4), 1000 (5).  $\tau_0 = \zeta^2/4kT$ .

область низких частот (рис. 9), при этом высота максимума вклада ветви I в  $\epsilon''(\omega)$  (рис. 7, кривая 1) практически не изменяется. Высота низкочастотного максимума определяется среднеквадратичными флуктуациями узлов сетки около положений равновесия, которые сильно зависят от значений упругих параметров  $K_1$ ,  $K_N$ ,  $h/l$  и не зависят от  $\zeta_N$ .

**Влияние величины квазупругого взаимодействия стержней с фрагментами сетки  $K_1$  на фактор диэлектрических потерь.** Повышение интенсивности квазипрочных взаимодействий между стержнями и сеткой  $K_1$  приводит к проявлению нескольких эффектов. При увеличении  $K_1$  все времена релаксационного спектра уменьшаются, высокочастотный максимум  $\epsilon''(\omega)$  значительно смещается в область высоких частот, в то время как положение низкочастотного максимума  $\epsilon''(\omega)$  изменяется сравнительно слабо (рис. 10). Рост параметра  $K_1$  способствует затруднению ориентационных движений стержня при фиксированных узлах сетки и более интенсивному вовлечению стержней в коллективную динамику сетки. В результате (рис. 10), при увеличении параметра  $K_1$  высота низкочастотного максимума  $\epsilon''(\omega)$  возрастает, а высота высокочастотного максиму-

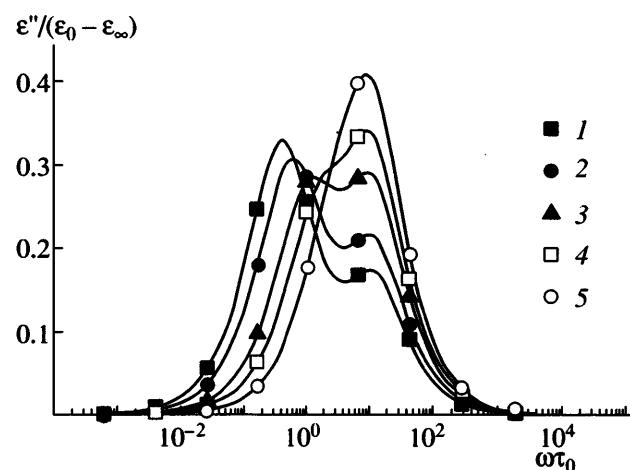


**Рис. 10.** Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''(\omega)$  стержней, внедренных в полимерную сетку, при фиксированных значениях  $\zeta_N/\zeta = 10$ ,  $K_N/(3kT/l^2) = 1$ ,  $h/l = 1$  и при  $K_1/(3kT/l^2) = 5$  (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4), 100 (5).  $\tau_0 = \zeta l^2/4kT$ .

ма, отвечающего локализованным движениям стержней при фиксированных узлах сетки, уменьшается.

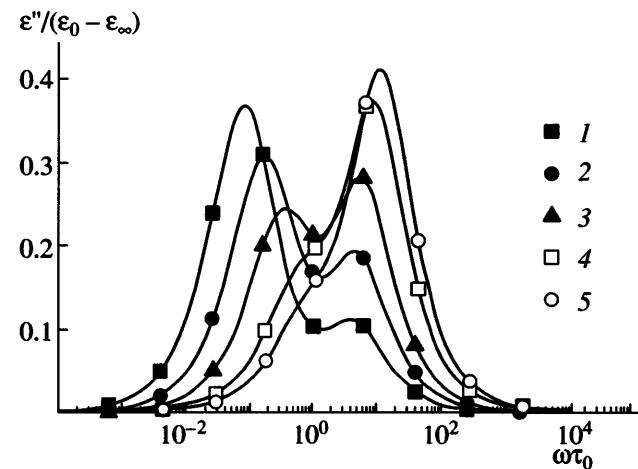
**Влияние упругости фрагментов сетки  $K_N$  на фактор диэлектрических потерь.** На рис. 11 приведены частотные зависимости  $\epsilon''(\omega)$  при различных значениях параметра  $K_N/(3kT/l^2)$ . Видно, что увеличение  $K_N$  слабо влияет на положение высокочастотного максимума  $\epsilon''(\omega)$ , отвечающего движениям стержней при фиксированных узлах сетки, и смещает низкочастотный максимум в область высоких частот. Высота низкочастотного максимума уменьшается, а высота высокочастотного максимума растет. Это объясняется тем, что при повышении  $K_N$  уменьшается амплитуда смещений узлов сетки относительно их средних положений, что приводит к уменьшению интенсивности сеточных движений и к увеличению относительного вклада движений стержня при фиксированных положениях узлов сетки.

**Влияние среднего натяжения цепей между узлами сетки  $h/l$  на фактор диэлектрических потерь.** Параметр  $h/l$  характеризует среднее натяжение цепей (и стержней) между узлами сетки и может зависеть от густоты сшивок в сетке и от степени набухания сетки. При увеличении параметра  $h/l$  характерные времена релаксационного спектра уменьшаются, в результате чего оба максимума частотной зависимости  $\epsilon''(\omega)$  смещаются в



**Рис. 11.** Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''(\omega)$  стержней, внедренных в полимерную сетку, при фиксированных значениях  $\zeta_N/\zeta = 10$ ,  $K_1/(3kT/l^2) = 20$ ,  $h/l = 1$  и при  $K_N/(3kT/l^2) = 0.1$  (1), 1 (2), 3 (3), 5 (4), 10 (5).  $\tau_0 = \zeta l^2/4kT$ .

область высоких частот (рис. 12). При этом интенсивность низкочастотного максимума уменьшается, а высокочастотного возрастает. Последний результат обусловлен уменьшением амплитуд движений узлов сетки при повышении  $h/l$  (например, при набухании сетки) и увеличением вклада движений стержней при неподвижных узлах сетки.



**Рис. 12.** Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''(\omega)$  стержней, внедренных в полимерную сетку, при фиксированных значениях  $K_1/(3kT/l^2) = 10$ ,  $K_N/(3kT/l^2) = 1$ ,  $\zeta_N/\zeta = 20$  и при  $h/l = 0.1$  (1), 0.7 (2), 1 (3), 1.5 (4), 2 (5).  $\tau_0 = \zeta l^2/4kT$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена теория релаксационных спектров и диэлектрической релаксации стержнеобразных частиц, внедренных в полимерную сетку, для случая, когда дипольный момент каждого стержня направлен вдоль его длинной оси. Рассмотрены эффекты, связанные с вовлечением длинных стержней в коллективную динамику фрагментов сетки (за счет топологических зацеплений с фрагментами сетки). Эти эффекты учтены путем введения квазиупругого потенциала между стержнями и узлами сетки, который качественно описывает энтропийные потери в цепях сетки при их растяжении, вызванном движением длинных стержней. Взаимодействие стержней с сеткой приводит к тонкой структуре релаксационного спектра стержней по сравнению с релаксационным спектром отдельных стержней, характеризующихся одним временем вращательной диффузии. Из-за широкого релаксационного спектра частотная зависимость фактора диэлектрических потерь стержней, внедренных в сетку, может содержать два максимума. Высокочастотный максимум соответствует локализованным движениям стержней при неподвижных узлах сетки. Низкочастотный максимум определяется коллективной динамикой стержней и фрагментов сетки. При увеличении интенсивности квазиупругих взаимодействий между стержнями и сеткой повышается интенсивность низкочастотного (сеточного) максимума и уменьшается интенсивность высокочастотного максимума фактора диэлектрических потерь стержней, внедренных в сетку.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon(\omega)$  (уравнения (34) и (35)) определяется право- и левосторонними собственными векторами матрицы  $\hat{A}$ . Для всех собственных значений  $\lambda$  матрицы  $\hat{A}$  были вычислены компоненты собственных векторов ( $\Lambda_p$  и  $V_p$ ), удовлетворяющих уравнению (26).

Собственные векторы для  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$ , соответствующие ветвям I, II и III релаксационного спектра, являются функциями волнового вектора  $\Psi$  и определяются следующими соотношениями:

$$\Lambda_p = \begin{pmatrix} 1 \\ b_{n=x}^{(-)} / (\lambda_p - \tau_r^{-1}) \\ b_{n=y}^{(-)} / (\lambda_p - \tau_r^{-1}) \\ b_{n=z}^{(-)} / (\lambda_p - \tau_r^{-1}) \\ b_{n=x}^{(+)} / (\lambda_p - \tau_t^{-1}) \\ b_{n=y}^{(+)} / (\lambda_p - \tau_t^{-1}) \\ b_{n=z}^{(+)} / (\lambda_p - \tau_t^{-1}) \end{pmatrix} \quad (45)$$

$$\text{и } V_p = \frac{1}{C_p} \begin{pmatrix} 1 \\ a_{n=x}^{(-)} / (\lambda_p - \tau_r^{-1}) \\ a_{n=y}^{(-)} / (\lambda_p - \tau_r^{-1}) \\ a_{n=z}^{(-)} / (\lambda_p - \tau_r^{-1}) \\ a_{n=x}^{(+)} / (\lambda_p - \tau_t^{-1}) \\ a_{n=y}^{(+)} / (\lambda_p - \tau_t^{-1}) \\ a_{n=z}^{(+)} / (\lambda_p - \tau_t^{-1}) \end{pmatrix} \quad \text{для } p = 1, 2, 3,$$

где нормировочная постоянная  $C_p$  имеет такое значение:

$$C_p = 1 + \frac{1}{(\lambda_p - \tau_r^{-1})^2 (\zeta + 2\zeta_1) \zeta_N} \frac{2K_1^2 \eta(\Psi)}{+} + \frac{1}{(\lambda_p - \tau_t^{-1})^2} \frac{2K_1^2 (3 - \eta(\Psi))}{\zeta \zeta_N} \quad (46)$$

Здесь функция  $\eta(\Psi)$  описывается уравнением (15).

Собственные векторы для дважды вырожденного времени  $\tau$ , имеют вид

$$\Lambda_4 = \begin{pmatrix} 0 \\ -a_{n=x}^{(-)} / a_{n=x}^{(-)} \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (47)$$

$$\Lambda_6 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -a_{n=y}^{(+)} / a_{n=x}^{(+)} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (50)$$

$$\mathbf{V}_4 = \frac{1}{C_r} \begin{pmatrix} 0 \\ -a_{n=x}^{(-)} b_{n=y}^{(-)} \\ a_{n=x}^{(-)} b_{n=x}^{(-)} + a_{n=z}^{(-)} b_{n=z}^{(-)} \\ -a_{n=z}^{(-)} b_{n=y}^{(-)} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{V}_6 = \frac{1}{C_t} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -a_{n=x}^{(+)} b_{n=y}^{(+)} \\ a_{n=x}^{(+)} b_{n=x}^{(+)} + a_{n=z}^{(+)} b_{n=z}^{(+)} \\ -a_{n=z}^{(+)} b_{n=y}^{(+)} \end{pmatrix}$$

$$\Lambda_5 = \begin{pmatrix} 0 \\ -a_{n=z}^{(-)} / a_{n=x}^{(-)} \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (48)$$

$$\Lambda_7 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -a_{n=z}^{(+)} / a_{n=x}^{(+)} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (51)$$

$$\mathbf{V}_5 = \frac{1}{C_r} \begin{pmatrix} 0 \\ -a_{n=x}^{(-)} b_{n=z}^{(-)} \\ -a_{n=y}^{(-)} b_{n=z}^{(-)} \\ a_{n=x}^{(-)} b_{n=x}^{(-)} + a_{n=y}^{(-)} b_{n=y}^{(-)} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{V}_7 = \frac{1}{C_t} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -a_{n=x}^{(+)} b_{n=z}^{(+)} \\ -a_{n=y}^{(+)} b_{n=z}^{(+)} \\ a_{n=x}^{(+)} b_{n=x}^{(+)} + a_{n=y}^{(+)} b_{n=y}^{(+)} \end{pmatrix},$$

где

где

$$C_r = \frac{2K_1^2 \eta(\Psi)}{(\zeta + 2\zeta_1)\zeta_N} \quad (49)$$

$$C_t = \frac{2K_1^2(3 - \eta(\Psi))}{\zeta\zeta_N} \quad (52)$$

Собственные векторы, соответствующие  $\tau_i$ , определяются уравнениями

1. Rulkens R., Wegner G., Enkelmann V., Schutze M. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 707.

2. Philippova O.E., Rulkens R., Kovtunenko B.Y., Abramchuk S.S., Khokhlov A.R., Wegner G. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1168.
3. Rulkens R., Wegner G., Thurn-Albrecht T. // Langmuir. 1999. V. 15. № 12. P. 4022.
4. Bockstaller M., Koehler W., Wegner G., Fytas G. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 18. P. 6353.
5. Zaroslov Yu.D., Gordely V.I., Kuklin A.I., Islamov A.H., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Wegner G. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 11. P. 4466.
6. Gotlib Yu.Ya., Gurtovenko A.A., Torchinskii I.A., Shevelev V.A., Toshchevikov V.P. // Macromol. Symp. 2003. V. 191. P. 121.
7. Gotlib Yu.Ya., Gurtovenko A.A., Torchinskii I.A., Shevelev V.A., Toshchevikov V.P. // J. Eng. Phys. Thermophys. 2003. V. 76. № 3. P. 480.
8. Готлиб Ю.Я., Лезова А.А., Торчинский И.А., Тощевиков В.П., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1203.
9. Gotlib Yu.Ya., Torchinskii I.A., Toshchevikov V.P. // Macromol. Theory Simul. 2004. V. 13. № 4. P. 303.
10. Gurtovenko A.A., Gotlib Yu.Ya. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5756.
11. Gurtovenko A.A., Gotlib Yu.Ya. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 17. P. 6578.
12. Gotlib Yu.Ya., Gurtovenko A.A. // Macromol. Theory Simul. 1996. V. 5. № 5. P. 969.
13. Gotlib Yu.Ya., Darinsky A.A., Klushin L.I., Neelov I.M. // Acta Polymerica. 1984. B. 35. № 3. S. 124.
14. Gotlib Yu.Ya. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1989. V. 80. P. 245.
15. Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин А.В., Нелов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 18.
16. Gotlib Yu., Medvedev G., Fridrikh S. // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 65. P. 153.
17. Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин А.В., Нелов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1148.
18. Doi M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamics. Oxford: Clarendon Press, 1986.
19. Darinskii A.A., Zaremba A., Balabaev N.K., Neelov I.M., Sundholm F. // Polymer. 2004. V. 45. № 26. P. 8901.

## Theory of Relaxation Spectra and Dielectric Relaxation of Rigid Rodlike Particles Incorporated in a Polymer Network

V. P. Toshchevikov and Yu. Ya. Gotlib

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

**Abstract**—The theory of molecular mobility and relaxation spectra is developed for rodlike particles embedded in a polymer network with allowance for the involvement of the particles in collective network dynamics through topological entanglements with network fragments. A regular cubic coarse-grained network model is used, where the motion of junctions describes the mobility of large fragments (domains) of the initial network with a size equal to the distance between adjacent rodlike particles. The involvement of the rods in collective network dynamics is taken into account by introducing an effective quasi-elastic potential acting between the rods and junctions of the coarse-grained network and preventing long-distance diffusion of the embedded particles. The viscoelastic parameters of the coarse-grained (“renormalized”) network are functions of the viscoelastic characteristics of the initial network. The relaxation time spectra are calculated, as well as the frequency dependences of the dielectric loss factor of the embedded particles that possess a permanent dipole moment directed along the major axis of each rod. Depending on the ratio between the viscoelastic characteristics of the rods and the network, the frequency dependence of the dielectric loss factor may have two maxima. The high-frequency maximum corresponds to local orientational movements of particles at fixed junctions of the coarse-grained network, which correspond to the position of the domain centers in the initial network. The low-frequency maximum corresponds to movements of particles involved in large-scale dynamics of network fragments. The dependence of the dielectric loss factor on the ratio between the viscoelastic parameters of the rods and the network is studied.