

Величина  $\langle h^2 \rangle_{ГЦС}$  в свою очередь зависит от числа звеньев цепочки  $n$  в ГЦС и от условий внутреннего вращения (термодинамической жесткости цепи). Согласно Куну (см. [3])

$$\langle h^2 \rangle_{ГЦС} = N_{ГЦС} A^2 = L_{ГЦС} A; \quad \langle h^2 \rangle_{ГЦС} = n l_0 A = 2 a l_0 n; \quad N_{ГЦС} = (n/s)$$

где  $N_{ГЦС}$  — число статистических сегментов в ГЦС;  $L_{ГЦС}$  — контурная длина участка цепи, составляющего ГЦС;  $l_0$  — длина звена;  $s$  — число звеньев в статистическом сегменте.

#### 1.4.1. Модель гауссовых субцепей (Каргина — Слонимского)

Для длинных полимерных цепей существует характерная область движений, минимальные масштабы которых отвечают размерам гауссовой субцепи. Гауссова субцепь — участок цепи, для которого уже выполняется гауссово распределение длин вектора  $\vec{h}_{ГЦС}$ , где  $\vec{h}_{ГЦС}$  — вектор, соединяющий концы ГЦС:  $W(\vec{h}_{ГЦС}) \sim \exp[-h_{ГЦС}^2 / 2 \langle h_{ГЦС}^2 \rangle]$ .

Разбиение на ГЦС не однозначно. Минимальные размеры ГЦС зависят от конкретной химической структуры полимера, от его термодинамической жесткости (длины сегмента Куна  $A$  или персистентной длины  $a = A/2$ ) и составляют 5–10 сегментов.

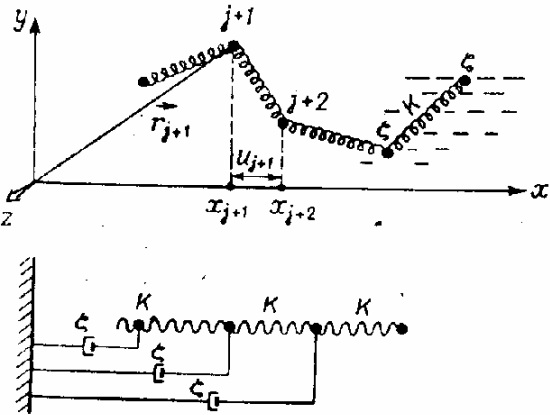
Динамическая модель ГЦС (модель Каргина — Слонимского — Рауза) [1, 2, 8, 68] представляет линейную последовательность  $N+1$  центров вязкого сопротивления (ЦВС), соединенных  $N$  квазиупругими пружинами — гауссовыми субцепями (рис. 1.6). Основные параметры модели — коэффициент статистической (энтропийной) упругости ГЦС  $K$  и коэффициент внешнего трения каждого ЦВС  $\zeta$ . В случае цепи, находящейся в растворе, коэффициент  $\zeta$  определяет среднее трение ГЦС о растворитель (сосредоточенное в ЦВС). Предполагается применимость закона Стокса к субцепи:  $\zeta = 6\pi\eta d$ , где  $\eta$  — вязкость растворителя;  $d$  — средние гидродинамические размеры ГЦС, которые могут отличаться от средней длины  $l_{ГЦС} \equiv \sqrt{\langle h^2 \rangle_{ГЦС}}$ .

В концентрированных растворах или расплавах величина  $\zeta$  имеет смысл эффективного локального коэффициента трения, зависящего от концентрации полимерных звеньев в растворе. Величину  $\eta$  можно в этом

случае рассматривать как локальную вязкость (или микровязкость) концентрированного раствора или расплава, которая на много порядков ниже макроскопической вязкости [2, 69]

Коэффициент статистической упругости  $K$  определяется средними квадратичными размерами ГЦС:  $K = [3k_B T / \langle h^2 \rangle_{ГЦС}] = (3k_B T / l_{ГЦС})$ .

Рис. 1.6. Динамическая модель цепи, составленной из ГЦС (вязкоупругая схема модели).



Динамической модели цепи без гидродинамических взаимодействий (протекаемой цепи), построенной из статистически независимых ГЦС, следует сопоставить эффективную потенциальную энергию

$$U_{эф} = 1/2 K \sum_j (\vec{r}_{j+1} - \vec{r}_j)^2 \quad (1.17)$$

где  $\vec{r}_j$  — радиус-вектор ( $j$ -го) ЦВС.

Диссипативная функция для протекаемой цепи в покоящейся жидкости и при отсутствии внутрицепных диссипативных эффектов имеет простейший вид

$$R = 1/2 \zeta \sum_{j=1}^N \dot{\vec{r}}_j^2 = 1/2 \zeta \sum_j v_j^2 \quad (1.18)$$

где  $v_j$  — скорость  $j$ -го ЦВС.

Если пренебречь инерционными эффектами, то из уравнений Лагранжа:  $(\partial V / \partial \vec{r}_j) + (\partial R / \partial \dot{\vec{r}}_j) = f_j$  получаются известные уравнения Каргина — Слонимского — Рауза (для  $v_{ж} = 0$ ):

$$\begin{aligned} \zeta \dot{\vec{r}}_1 + K (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) &= 0 \\ \dots & \\ \zeta \dot{\vec{r}}_n + K (2\vec{r}_n - \vec{r}_{n-1} - \vec{r}_{n+1}) &= 0 \\ \dots & \\ \zeta \dot{\vec{r}}_{N+1} + K (\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_N) &= 0 \end{aligned} \quad (1.19)$$

Динамические свойства модели ГЦС оказываются подобны свойствам системы связанных затухающих гармонических осцилляторов. Динамика подобных систем хорошо изучена в теоретической механике.

При анализе внутренних движений полимерной цепи удобно, как говорилось в П.1.3, еще до перехода к нормальным координатам ввести наиболее простые внутренние координаты цепи — проекции самих субцепей, а не узлов цепи. Для проекций на ось  $x$  это:  $u_j = x_{j+1} - x_j$ .

Вычитая попарно уравнения движения (1.19), получаем систему уравнений для проекций субцепей на ось  $x$ :

$$\zeta (du_1/dt) + K (2u_1 - u_2) = 0$$

$$\zeta (du_n/dt) + K (2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) = 0 \quad (I.20)$$

$$\zeta (du_N/dt) + K (2u_N - u_{N-1}) = 0$$

В этих координатах для простейшей модели ГСЦ без внутреннего трения и термодинамической жесткости эффективная потенциальная энергия цепи для  $u_j$  имеет диагональную форму:  $U_{эф} = 1/2K \sum u_j^2$ . Отметим, что выражение для диссипативной функции  $R$  в координатах  $u_j$  оказывается сложным недиагональным, в отличие от (I.18).

Использование системы (I.19) оказывается более удобным для задач, где существенны смещения ЦВС цепи в лабораторной системе отсчета, например, в задачах о диффузии элементов цепи, в теории рассеяния, кинетике реакций с участием макромолекул, в теории динамической вязкости в растворах и т. д. Уравнения (I.20) для проекций субцепей  $u_j$  более удобны в теории деформационных и ориентационных процессов (диэлектрическая и механическая релаксация, ЯМР, ЭПР и поляризованная люминесценция), где существенны деформации и ориентации элементов цепи, а не их абсолютные смещения в пространстве.

Уравнения движения в форме уравнений ГСЦ и соответствующие временные зависимости имеют более широкую область применения, чем сама модель ГСЦ. Это оправдывает и делает целесообразным более подробный анализ динамических свойств этой простой модели.

Например, на решеточных динамических моделях цепи движения осуществляются только за счет накопления дискретных перескоков кинетических единиц (см. разд. I.4.4 и гл. V). Оказывается, что и в таких динамических моделях или, другими словами, при таком чисто поворотном-изомерном механизме движения уравнения для усредненных значений проекций звеньев (или участков) цепи также сводятся к уравнениям, вполне аналогичным уравнениям для ГСЦ. Однако в этом случае эффективные коэффициенты  $\zeta_{эф}$  характеризуют трение за счет перескоков (т. е.  $\zeta_{эф}^{-1}$  пропорционально частоте элементарных перескоков и зависит от энергетических барьеров внутреннего вращения  $U_0$ :  $\zeta_{эф}^{-1} \sim A \exp(-U_0/k_B T)$ ).

Величина предэкспоненты зависит от того, каково внешнее трение, т. е. большое или малое [58]. В наиболее часто встречающемся случае большого трения коэффициент  $\zeta_{эф}$  пропорционален времени вращательной диффузии перестраивающегося участка цепи (кинетической единице решеточной модели) и пропорционален вязкости растворителя.

Динамические свойства, сходные или близкие к свойствам модели ГСЦ, проявляются и в случае динамических моделей цепи из более коротких, жестких элементов. Для таких элементов гауссово распределение по длинам заведомо не выполняется, а уравнения движения типа (I.20) применимы только для средних значений декартовых координат

и линейных функций от них. Эти уравнения уже нельзя использовать для анализа изменений и усреднения нелинейных функций координат.

Естественно, что применение динамической модели ГСЦ имеет смысл лишь для движений, масштабы которых значительно превышают размеры ГСЦ, и может уже стать неадекватным на нижней (высокочастотной) границе релаксационного спектра. Здесь требуется „сшивание” с результатами для более детальных динамических моделей. В то же время ряд выводов теории для низкочастотной (длинноволновой) области спектра может быть записан в форме инвариантной относительно способа разбиения на субцепи [59, с. 379].