

## П. 2. 2. Динамическая модель цепи с фиксированным валентным углом и заторможенным внутренним вращением

Свойства динамической модели цепи с фиксированным валентным углом и заторможенным внутренним вращением при ограниченной термодинамической гибкости оказываются несколько более сложными, чем для простой динамической модели, особенно для мелкомасштабных движений.

Для длинной цепи с симметричным потенциалом заторможенного внутреннего вращения, используя (I.27), можно найти  $\langle M^2(k) \rangle$ . Собственные значения матрицы  $V_{j\rho}$  для длинной цепи приводятся к форме [14, с. 293; 40]:

$$\lambda_V(k) = \sum_{s=1}^2 \frac{C_s (1 - \Lambda_s^2)}{1 - 2\Lambda_s \cos k + \Lambda_s^2}$$

Но, согласно (II.11) и (II.4),  $\langle M^2(k) \rangle \sim k_B T / \lambda_U(k) \sim k_B T \lambda_V(k)$ . Отсюда получаются выражения для времени релаксации цепи с тетраэдрическим валентным углом  $\pi - \alpha$

$$\tau^{-1} = (6k_B T / \zeta b^2) (1 - \cos k) \left\{ 9 \left[ 1 + \left( \frac{s^2 A}{4} - 1 \right) \sin^2 k \right] + 1 - 6 \cos k \right\} (4s)^{-1}$$

где  $s$  — число связей (с длиной  $b$ ) в статистическом сегменте цепи, точнее

$$s = \sqrt{Z} A / b = A / b \cdot \cos \alpha / 2; \quad A = \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1}{\cos \alpha / 2} b$$

$\eta = \langle \cos \varphi \rangle$  — средний косинус угла внутреннего вращения.

Для цепочки со свободным внутренним вращением при фиксированном тетраэдрическом валентном угле, но без реакций связей (см. гл. V), мы возвращаемся к обычной структуре  $\tau(k)$  для цепи с угловой корреляцией между соседними жесткими элементами:

$$\begin{aligned} \tau^{-1} &= (6k_B T / \zeta b^2) (1 - \cos k) \langle \cos^2 \alpha \rangle [4 + 6(1 - \cos k)] \equiv \\ &\equiv \frac{6k_B T}{\zeta b^2} \frac{1 - 2 \cos \alpha_T \cos k + \cos^2 \alpha_T}{1 - \cos^2 \alpha_T} (1 - \cos k) \end{aligned}$$

где  $\pi - \alpha_T$  — тетраэдрический угол.

Для самой крупномасштабной моды для цепи из  $Z$  связей по-прежнему (при  $k_{\min} \sim \pi/Z \ll 1$ )  $\tau_{\max} \approx \langle h^2 \rangle \chi_{\text{полн}} / k_B T$ .

Однако зависимость  $\tau$  от  $k$  для динамических моделей с фиксированным валентным углом оказывается более сложной (рис. П.3). Величина  $\langle M_z^2(k) \rangle / Z$  может быть немонотонной функцией. Немонотонный ход  $\tau(k)$  возникает лишь при достаточно большой жесткости цепи ( $s > 2,5$ ), тогда как при свободном вращении  $s = 2$ . Впрочем, для реальных цепей (кроме полиоксидилена)  $s > 2$  ( $s \approx 10-20$ ) и, следовательно, область экстремума  $\tau(k)$  можно было бы наблюдать на опыте, если бы не наложение более сильного эффекта внутренней вязкости, который делает зависимость  $\tau(k)$  практически монотонной (см. разд. П.3.2).

Оставаясь пока в рамках гипотетических динамических моделей цепи без внутреннего трения, отметим другую особенность геометрии локальных релаксационных свойств цепей с фиксированным валентным углом.

Значению  $k = \pi$  (рис. П.4) отвечает альтернирующее распределение диполей  $\mu_j$  вдоль связей цепи, при котором суммарный дипольный момент [или вектор  $\vec{M}(\pi)$ ] вообще не имеет „макроскопической“ (в масштабе цепи) продольной составляющей, а направлен нормально к скелету цепи. Если вытянуть цепь в *транс*-зигзаг, то вектор  $\vec{M}(\pi)$  окажется нормальным к вектору  $\vec{h}$ .

При  $k = \pi$  компонента  $\vec{M}(\pi)$ , нормальная к вектору  $\vec{h}$  ( $\vec{M}_\perp$ ), имеет максимальное значение, а поперечная составляющая  $\mu_j$  в каждом звене

сохраняет знак. С этим связана немонотонная зависимость  $\langle M^2(k) \rangle$  и  $\tau(k)$  для кинетически гибких цепей с большой термодинамической жесткостью. При  $k \rightarrow 0$   $\langle M^2 \rangle$  велико за счет продольной составляющей  $M_{\parallel} \parallel h$ , а при  $k \rightarrow \pi$   $\langle M^2(k) \rangle$  возрастает за счет поперечной компоненты  $M_{\perp}$ .

Значениям  $k = (\pi/2)$  также отвечает альтернирующее распределение  $\mu_j = 0, 1, 0, -1$  и т. д. Если за эффективный „продольный” элемент цепи принять, например, элемент из двух связей, направленный вдоль „контура” цепи, то распределению  $\mu_j$  с  $k = \pi$  отвечает отсутствие продольного момента, а значению  $k = (\pi/2)$  — чередование продольных компонентов моментов в соседних, „сдвоенных” продольных элементах (звеньях). Это означает, что для динамической модели цепи с фиксированным валентным углом нормальные моды с  $k \sim (\pi - \pi/2)$  описывают поперечные по физическому смыслу релаксационные процессы. В данной конкретной динамической модели поперечные процессы оказываются смешанными с продольными, особенно в области наиболее мелкомасштабных, локальных движений.

Для цепей с фиксированным валентным углом и значительной крутильной термодинамической жесткостью, так же как и для модели с жесткостью на изгиб, можно выделить две области подвижности в зависимости от масштаба движения [ $k$  или  $\Lambda = (\pi/k)$ ].

Область крупномасштабных движений, описываемых на модели ГСЦ, проявляется при выполнении условия  $k < 16/9s$  [или  $\Lambda = (\pi/k) > 27/16s \approx 2s$ ]. Тогда:  $\tau(k)^{-1} \sim [3k_B T / \zeta b^2 s] k^2$ .

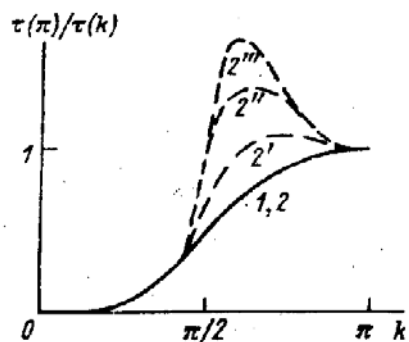


Рис. П.3. Зависимость времен релаксации от волнового числа:

1 — динамическая модель цепи из аксиально симметричных жестких элементов и с переменным „валентным” углом; 2 — динамическая модель цепи с фиксированным валентным углом и заторможенным внутренним вращением ( $2'$ ,  $2''$ ,  $2'''$  — увеличение термодинамической жесткости).

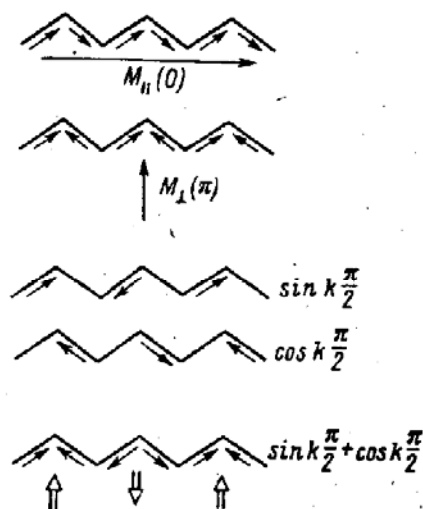


Рис. П.4. Схема нормальных мод в смешанном продольно-поперечном релаксационном спектре цепи с фиксированным валентным углом.

Для крупномасштабных движений  $\tau(k)$  может быть также записано в перенормированном виде аналогично (П.16). Наоборот, для более коротких движений  $k \sim \pi/2$  (кроме области, непосредственно примыкающей к  $k \sim \pi$ , и, как уже говорилось, описывающей поперечную релаксацию)

$$\tau(k)^{-1} \sim (6k_B T s / 16 \zeta b^2) \cdot (1 - \cos k) \sin^2 k \sim k_B T / \zeta b^2 \cdot k^4 s$$

что отвечает закону дисперсии  $\tau(k)$  квазиупругого стержня с большей жесткостью на изгиб. Разные закономерности дисперсии  $\tau(k)$  могут проявиться в ряде динамических явлений, например, в рассеянии нейтронов или в других типах динамического рассеяния.