Том (А) XXII **ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ** № 8
1980

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ СО СШИВКОЙ

Неелов И. М., Даринский А. А., Готлиб Ю. Я., Балабаев Н. К.

Методом молекулярной динамики рассмотрено поведение полимерной цепи из жестких взаимодействующих звеньев с практически свободным внутренним вращением. В цепь введена одна слабодеформируемая сшивка, длина которой равна длине звена. Рассмотрена конденсированная полимерная система при высокой температуре. Показано существование заметного торможения поступательной и вращательной подвижности сшивки. Тормозящее действие сшивки распространяется на небольшое число соседних элементов цепи (1 звено для ориентационной подвижности и 4–8 звеньев для поступательной подвижности). Результаты численного эксперимента сопоставлены с аналитическим расчетом для вязкоупругой модели субцепей со сшивкой и экспериментальными данными по поляризованной люминесценции с меткой, входящей в сшивку. Рассчитаны зависимости некоторых средних динамических характеристик сшитых систем от мольной доли сшивок.

Изучение структуры и релаксационных свойств сшитых полимерных систем включает анализ локальной подвижности самих узлов (или мостиков), образуемых сшивающим агентом, и звеньев цепей в сшитой полимерной системе. В настоящее время релаксационные свойства сшитых систем изучаются при помощи ряда методов: ЯМР, диэлектрической релаксации, поляризованной люминесценции. В частности, ориентационную подвижность сшивок можно изучать при помощи «меточных» экспериментов (поляризованной люминесценции, ЭПР), если ввести метку непосредственно в мостик, образованный сшивающим агентом [1]. В ряде работ [2, 3] было показано, что существует сильная зависимость внутримолекулярной подвижности в сшитых полимерных системах от степени их сшивания. В связи с этим возникает вопрос о механизме влияния сшивок на подвижность. Сшивка может оказывать тормозящее действие на локальную подвижность элементов цепи как за счет кинематической и динамической связи вдоль цепи, так и за счет изменения локального окружения элемента цепи вблизи узла в набухшем сшитом полимере. Для установления относительной роли этих и других возможных механизмов необходимо оценить степень торможения сшивки и масштаб действия кинематических и динамических ограничений, накладываемых сшивкой на подвижность элементов цепи.

Подвижность сшивки по сравнению с подвижностью участков цепей, не входящих в сшивку, масштаб и величина ограничений, накладываемых ею на локальную подвижность элементов цепи, будут зависеть от структуры и длины сшивки, ее гибкости, термодинамической и кинетической гибкости сшиваемых цепей.

В настоящей работе рассматривается простая модель цепи из жестих взаимодействующих звеньев со слабо заторможенным внутренним вращением. В цепь введена сшивка, длина которой равна длине жесткого звена цепи (рис. 1). Движение цепи со сшивкой происходит при высокой степени заполнения объема звеньями полимерных цепей, близкой к степени заполнения для аморфного полимера. Исследование локальной подвижности такой системы проводится методом молекулярной динамики, который ранее применяли только для изучения линейных полимерных цепей [4–6]. Численные эксперименты, проводимые на ЭВМ методом молекулярной динамики, заключаются в решении системы уравнений движения для всех частиц цепи с учетом ограничений, накладываемых сшивкой и жесткими связями, соединяющими соседние частицы цепи. Алгоритм расчета подробно изложен в работе [4], модель цепи и параметры взаимодействия выбраны

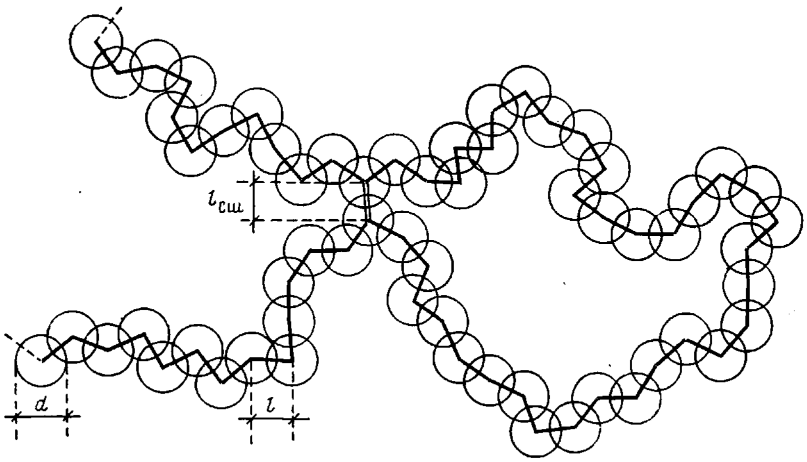

Рис. 1. Модель цепи со сшивкой:

$l_{сш}=0,69\ \sigma$ — длина сшивки, равная длине связи l, $d=1,12\ \sigma$ — «диаметр» частицы цепи, определяемый по минимуму потенциала Леннарда — Джонса (σ — параметр потенциала Леннарда — Джонса $U(\sigma)=0$)

такими же, как в работах [5, 6]. Как и в работе [5], рассматривалась цепь, состоящая из $N_1=123$ частиц. Потенциальная энергия взаимодействия задается парным потенциалом Леннарда — Джонса

$$U(r)=4\varepsilon_0[(\sigma/r)^{12}-(\sigma/r)^6], \qquad (1)$$

где ε_0 и σ — параметры потенциала, r — расстояние между двумя частицами.

Соседние частицы соединены жесткими связями с длиной $l=0,69\sigma$. При таком выборе длины l средний угол между соседними связями близок к тетраэдрическому. Рассматривалась цепочка с одной слабодеформируемой сшивкой со средней длиной, равной длине жесткой связи l. Для сшивания выбирали пару удаленных друг от друга по цепи частиц, которые оказывались рядом в начальной конфигурации. Между ними задавался дополнительный «сшивающий» потенциал

$$U(r)=K\varepsilon_0(r^2-l^2)^2, \qquad (2)$$

где r — расстояние между частицами сшивки, параметр K характеризует жесткость сшивки.

Величина параметра K была выбрана такой, чтобы отклонение длины сшивки от среднего значения l не превышало 10–15%. Численные эксперименты проводились при различных значениях параметра K ($K=9$, 18, 36). В рассмотренном интервале K результаты практически не зависели от жесткости сшивки (при данной длине сшивки). Варьировалась также длина петли, образующейся при возникновении сшивки. Систематической зависимости результатов численных экспериментов от длины петли также не наблюдалось. Как и в работах [5, 6] высокая степень заполнения (0,82 от максимально плотной упаковки) достигалась наложением периодических граничных условий. В данной работе численные эксперименты проводили при температуре системы $T/T_0=3,3$ ($T_0=\varepsilon_0/k$, где k — постоянная Больцмана).

Изучали поступательную диффузионную и ориентационную подвижность частиц цепи и сшивки. Для характеристики поступательной подвижности рассчитывали средние квадраты смещений частиц цепи и сшивки $\langle\Delta r^2(t)\rangle=\langle(\mathbf{r}(0)-\mathbf{r}(t))^2\rangle$ за время $t\ll t_{\text{ч.э}}$ * (здесь $\mathbf{r}(0)$ и $\mathbf{r}(t)$ — координаты частицы в момент $t=0$ и t соответственно). Для характеристики локальной ориентационной подвижности рассчитывали временные зависимости величин

$$P_1(t)=\langle\cos\theta(t)\rangle, \tag{3}$$

$$P_2(t)=\frac{3}{2}\left\langle\cos^2\theta-\frac{1}{3}\right\rangle, \tag{4}$$

где $\theta(t)$ — угол поворота вектора направленного вдоль звена цепи или сшивки. Здесь и далее скобки $\langle\ \rangle$ означают усреднение по всему времени счета $t_{\text{ч.э}}$.

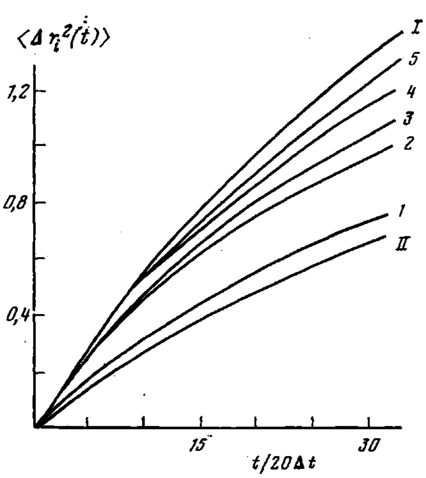

Рис. 2

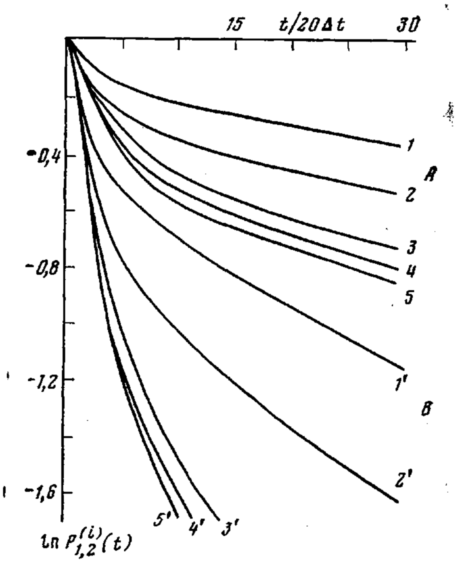

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость среднего квадрата смещения $\langle\Delta r_i^2(t)\rangle$ для частиц цепи и центра сшивки от времени

Количество связей, отделяющих данную частицу от узла, $i=0$ (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*), 3 (*4*) и 8 (*5*); I — смещение частицы несшитой цепи, II — смещение для центра сшивки

Рис. 3. Зависимость логарифма корреляционных функций угла поворота $\ln P_{1,2}^{(i)}(t)$ элементов цепи, удаленных от сшивки на i звеньев, от времени. Для $P_1(t)$ (*A*) и $P_2(t)$ (*B*) $i=0$ (*1, 1'*); 1 (*2, 2'*); 2 (*3, 3'*); 3 (*4, 4'*) и $i=8$ и $i=\infty$ (*5, 5'*)

Поступательная подвижность. Данные численного эксперимента по поступательной подвижности частиц цепи и центра сшивки, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о существовании четко выраженной криволинейной временной зависимости среднего квадрата смещения $\langle\Delta r^2(t)\rangle$. Этот результат находится в качественном соответствии с предсказаниями аналитической теории [7, 8] для поступательной диффузии выделенного элемента в отдельной неразветвленной цепи на вязкоупругой модели из невзаимодействующих элементов. Подобная зависимость отвечает последовательному вовлечению в диффузионное движение все больших участков цепи, примыкающих к выделенной частице. Как следует из численного эксперимента, наиболее медленно движутся частицы, входящие в сшивку. По мере увеличения расстояния по цепи до сшивки зависимость $\langle\Delta r^2(t)\rangle$ частиц цепи приближается к зависимости для частиц несшитой цепочки. На-

* Подстрочный индекс ч.э. — численный эксперимент.

пример, уже для шестой от сшивки частицы $\langle\Delta r_6^2(t)\rangle \approx 0{,}9\langle\Delta r_{св}^2(t)\rangle$ (где $\langle\Delta r_6^2(t)\rangle$ и $\langle\Delta r_{св}^2(t)\rangle$ – средние квадраты смещений для шестой частицы от сшивки и частицы несшитой цепи соответственно).

С целью получения выражения для среднего квадрата смещения сшивки $\langle\Delta r_ц^2(t)\rangle$ были использованы результаты численного эксперимента по поступательной диффузии частиц, выходящих в сшивку $\langle\Delta r_0^2(t)\rangle$ и враща-

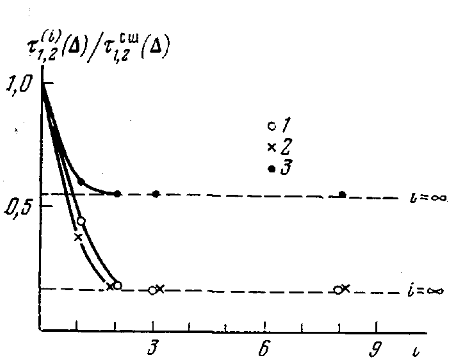

Рис. 4

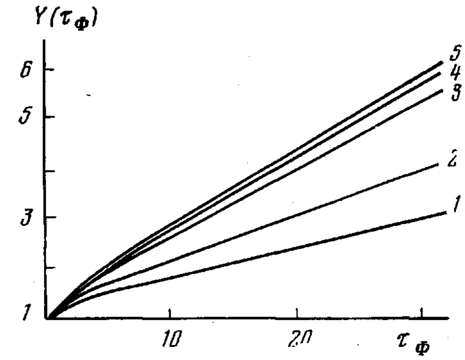

Рис. 5

Рис. 4. Зависимость отношений времен релаксации элементов цепи, удаленных от сшивки на i звеньев, к временам релаксации сшивки

Времена релаксации $\tau_{1,2}(\Delta)$ определены по спаду логарифма соответствующей автокорреляционной функции $\ln P_{1,2}(t)$ на величину Δ: *1* — $\tau_1^{(i)}(0{,}4)/\tau_1^{сш}(0{,}4)$, *2* — $\tau_2^{(i)}(1)/\tau_2^{сш}(1)$, *3* — $\tau_2^{(i)}(0{,}4)/\tau_2^{шс}(0{,}4)$

Рис. 5. Зависимость приведенной обратной поляризации люминесценции $Y = \dfrac{1/P+1/3}{1/P_0+1/3}$ от $\tau_Ф$ для сшивки ($i=0$ (*1*)) и элементов цепи, удаленных от сшивки на $i=1$ (*2*), 2 (*3*), 3 (*4*) и $i=8$ и $i=\infty$ (*5*)

тельной диффузии самого мостика-сшивки $P_1(t)$. $\langle\Delta r_ц^2(t)\rangle$ выражается через $\langle r_0^2(t)\rangle$ и $P_1(t)$ следующим образом:

$$\langle\Delta r_ц^2(t)\rangle = \langle\Delta r_0^2(t)\rangle + \frac{1}{2} l^2 (P_1(t)-1) \tag{5}$$

Для сопоставления с результатами численного эксперимента в приложении на модели гауссовых субцепей со сшивкой получена временная зависимость среднего квадрата смещения центра сшивки $\langle\Delta r_ц^2(t)\rangle$, являющаяся обобщением соответствующего вывода для диффузии звена цепи без сшивки [7, 8].

Вращательная подвижность. При исследовании вращательной подвижности элементов цепи основная задача состояла, как и при изучении поступательной подвижности, в установлении масштаба действия узла. На рис. 3 представлены временные зависимости $\ln P_1(t)$ и $\ln P_2(t)$ для сшивки и для элементов цепи, по разному удаленных от сшивки. Видно, что все зависимости $\ln P_1(t)$ нелинейные, что указывает на существование спектра времен релаксации. Между зависимостями $P_1(t)$ и $P_2(t)$ в изученном интервале времени наблюдается связь $P_2(t)=P_1^3(t)$, как и для ориентационной релаксации отдельного жесткого звена в вязкой жидкости [9] и жесткого звена в цепи без сшивки [6].

Вращательная подвижность сшивки заметно ограничена по сравнению с подвижностью звеньев цепи, однако влияние сшивки на соседние звенья (зависимости $\ln P_1^{(i)}(t)$ и $\ln P_2^{(i)}(t)$, где i — номера элементов цепи, считая от узла) быстро убывает с удалением от узла. Для количественной характеристики вращательной подвижности можно ввести характерное время релаксации $\tau_{1,2}^{(i)}$ — время убыли соответствующей функции $\ln P_1^{(i)}(t)$ или $\ln P_2^{(i)}(t)$ на величину Δ. Поскольку за время счета корреляторов (3, 4) $t \leqslant t_{кор}$ величина $\ln P_1^0(t)$ для сшивки спадает только на $\Delta=0{,}4$, то для характеристики спада $\ln P_2^{(i)}(t)$ выбрано время $\tau_1^{(i)}(0{,}4)$. $\ln P_2^{(i)}(t)$ спадает со временем существенно быстрее, поэтому для его характеристики можно пользоваться также обычным временем спада функции в e раз $\tau_2^{(i)}(1)$.

На рис. 4 представлены значения $\tau_1^{(i)}(0{,}4)$, $\tau_2^{(i)}(0{,}4)$, $\tau_2^{(i)}(1)$ для сшивки и близких к ней по цепи звеньев. В рассматриваемом интервале изменения $P_1^{(i)}(t)$ и $P_2^{(i)}(t)$ влияние узла на ориентационную подвижность проявляется только для непосредственно примыкающих к сшивке звеньев ($i=1$). Уже для следующих по цепи ($i=2$) звеньев ориентационная подвижность практически та же, что и для звеньев цепи в отсутствие сшивки.

Таким образом, введение мостика, длина которого близка к длине жесткого участка цепи, оказывает заметное влияние на локальные диффузионные и релаксационные свойства частиц цепи, близких к сшивке. Подвижность самой сшивки существенно отличается от подвижности частиц цепи. Так, средний квадрат смещения центра мостика-сшивки в 2 раза меньше, чем частицы, удаленной по цепи от сшивки. Такой же результат получается и в модели гауссовых субцепей для сшивки, соединяющей две цепи (приложение, уравнение (16)). Вращательная диффузионная подвижность мостика-сшивки еще сильнее отличается от подвижности звеньев цепи. Времена $\tau_1^{(0)}(0{,}4)$ и $\tau_2^{(0)}(1{,}0)$ почти в 6 раз больше соответствующих времен для звеньев цепи без сшивки $\tau_1^{(св)}(0{,}4)$ и $\tau_2^{(св)}(1{,}0)$.

Для начального участка зависимости $P_2(t)$ различие несколько меньше $\tau_2^{(0)}(0{,}4)/\tau_2^{(св)}(0{,}4)\approx 2$. Различие ориентационной подвижности мостика и звеньев свободной цепи может быть экспериментально установлено в меточных динамических экспериментах, например, методом поляризованной люминесценции, если люминесцирующая метка включена в сшивку мостик [1]. Зависимости $P_2^{(i)}(t)$, полученные в численном эксперименте, были использованы для расчета величины $Y=(1/P+{}^1/_3)/(1/P_0+{}^1/_3)$, непосредственно измеряемой в экспериментах по поляризованной люминесценции (здесь $1/P$ — обратная поляризация, $1/P_0$ — обратная предельная поляризация. Как показывает теория [10]

$$Y=\frac{1}{\dfrac{1}{\tau_\Phi}\displaystyle\int_0^\infty e^{-t/\tau_\Phi}P_2(t)\,dt}, \tag{6}$$

где τ_Φ — время жизни осциллятора в возбужденном состоянии, t — время, $P_2(t)$ определено выражением (4). Обычно в экспериментах по поляризованной люминесценции получают зависимость Y от T/η (T — температура, η — вязкость растворителя). При этом из наклона прямолинейного участка кривой $Y(T/\eta)$ при больших T/η определяют характерное время τ_w. Аналогичная информация может быть получена и из зависимости $Y(\tau_\Phi)$ при фиксированном значении T/η.

На рис. 5 представлены полученные в численном эксперименте зависимости $Y(\tau_\Phi)$ для метки, включенной в сшивку, и для меток, расположенных в звеньях, по разному удаленных от узла вдоль цепи. Обычный экспериментальный интервал изменения от $Y=1$ до $Y=5-6$ [10]. В этом интервале полученные в численном эксперименте зависимости $Y(\tau_Ф)$ практически прямолинейны, за исключением небольшой начальной области. Наклоны прямолинейных участков $Y(\tau_Ф)$ для метки в сшивке и для метки, удаленной от сшивки, различаются в 2—3 раза. Таким образом, среднее «люминесцентное» время τ_w для сшивки будет в 2—3 раза больше, чем для метки в основной цепи. Полученное значение для соотношения времен близко к значениям, полученным для люминесцирующей метки в узлах сшитой системы на основе ПММА [1].

Поскольку тормозящее влияние мостика распространяется и на звенья цепи, не включенные непосредственно в сшивку, наличие сшивок может проявляться и в локальных динамических характеристиках, усредненных по всему образцу. Зависимость времен релаксации элементов цепи, полученную в численном эксперименте для цепи с одной сшивкой, можно использовать для оценки зависимости некоторых усредненных характеристик локальной подвижности в сеточных системах от числа звеньев между узлами сетки или от мольной доли сшивок.

Предположим, что для участка цепи между сшивками зависимость локальной диффузионной подвижности элементов от расстояния до ближайшей сшивки такая же, как полученная в численном эксперименте для цепи с одной сшивкой. Тогда можно рассчитать для элемента цепи следующие усредненные характеристики: $\bar{\tau}_{1,2}$ — среднее время, $\overline{(1/\tau_{1,2})}$ — среднее обратное, $\sqrt{\overline{\tau_2^2}}$ — среднеквадратичное, $\overline{\tau_2^2}/\bar{\tau}_2=\tau_w$ — среднее взвешенное время (здесь усреднение проводится по всем n элементам цепи, заключенным между сшивками, включая также и сам мостик с соответствующим весом). Величины $\bar{\tau}_2$ и $\overline{(1/\tau_2)}$ связаны со временем спин-решеточной релаксации T_1 в ЯМР [2]. Действительно, при наличии распределения времен релаксации (корреляции) $G(\tau_2)$ выражение для $1/T_1$ имеет вид (см., например, [11]).

$$\frac{1}{T_1}=A\int_0^\infty\left(\frac{\tau_2}{1+(\omega_0\tau_2)^2}+\frac{4\tau_2}{1+(2\omega_0\tau_2)^2}\right)G(\tau_2)d\tau_2, \tag{7}$$

где A — константа, ω_0 — рабочая частота ЯМР. При достаточно высоких температурах, когда для основной области τ_2 выполняется условие $\tau_2\ll 1/\omega_0$

$$\frac{1}{T_1}\sim\int_0^\infty G(\tau_2)\tau_2\,d\tau_2=\bar{\tau}_2, \tag{8}$$

наоборот, при низких температурах, когда $\tau_2\gg 1/\omega_0$

$$\frac{1}{T_1}\sim\int_0^\infty\frac{G(\tau_2)}{\tau_2}d\tau_2=\overline{\left(\frac{1}{\tau_2}\right)} \tag{9}$$

Величины $\overline{(1/\tau_2)}$ и $\bar{\tau}_w$ могут быть также определены из экспериментов по поляризованной люминесценции соответственно из начального наклона $\left(\frac{\tau_ф T}{\eta}\to 0\right)$ и асимптотического поведения (при больших $\left.\frac{\tau_ф T}{\eta}\right)$ кривых зависимости обратной поляризации $1/P$ от T/η (T — температура, η — вязкость), если метки случайно распределены вдоль цепи.

На рис. 6 представлены зависимости этих величин от числа звеньев модельной цепи «между сшивками». Видно, что значения $\overline{(1/\tau_{1,2})}$ быстрее всего выходят на уровень, отвечающий «несшитой» цепи. Позднее всех выходит на этот уровень величина τ_w. Заметное отличие (более чем в 2 раза) средних характеристик сшитой и несшитой цепи наблюдается при числе звеньев между сшивками $N<3$ для $\overline{(1/\tau_{1,2})}$, $N<6$ для $\bar\tau_{1,2}$, $N<8$ для $\sqrt{\bar\tau_2^2}$ и $N<15$ для τ_w. Для тетрафункционального узла мольная доля сшивок $\nu/c={}^1/_2N$, где N — число звеньев между сшивками, γ — концентрация узлов, c — концентрация полимера. Тогда, например, увеличение $\bar\tau_2$ в 2 раза, рассчитанное по результатам численного эксперимента, произойдет при $\nu/c>1{,}5$–$2{,}5\%$, а τ_w при $\nu/c>0{,}6$–1%.

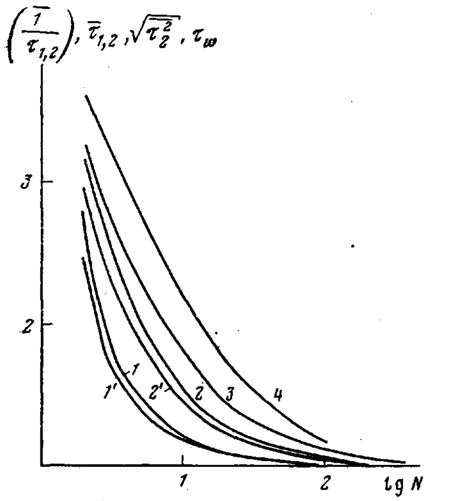

Рис. 6

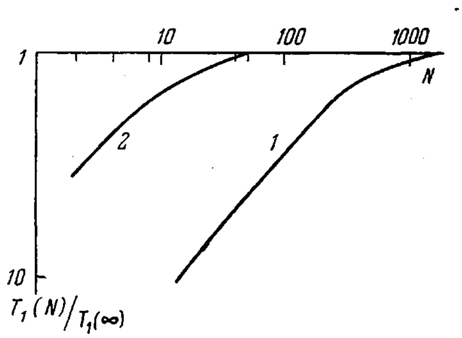

Рис. 7

Рис. 6. Отношения различных характерных времен, усредненных по всем N-элементам цепи между двумя сшивками, к характерным временам несшитой цепи в зависимости от N

1, 1' — $\overline{(1/\tau_1)}$ и $\overline{(1/\tau_2)}$ соответственно (средние обратные); 2, 2' — $\bar\tau_1$ и $\bar\tau_2$ — (средние); 3 — $\sqrt{\bar\tau_2^2}$ (среднеквадратичное); 4 — τ_w (средневзвешенное)

Рис. 7. Зависимость $\lg[T_1(N)/T_1(\infty)]$ от $\lg N$ для сшитого полибутадиена [3] при температуре 90,5° (1); зависимость $\lg\dfrac{\bar\tau_2(\infty)}{\tau_2(N)}\approx\lg\dfrac{T_1(N)}{T_1(\infty)}$ при $t\to\infty$ от $\lg N$, полученная в численном эксперименте (2)

$T_1(N)$ — время спин-решеточной релаксации, отвечающее N-звеньям между сшивками; $T_1(\infty)$ — соответствующее время для несшитой системы

В рассмотренной модели цепи вращение звеньев вокруг связей практически свободно. В реальных цепях вращение заторможено, что должно привести к более сильному торможению жесткой сшивки и большей протяженности действия узла на звеньях цепи. В качестве примера на рис. 7 приведена экспериментальная зависимость $1/T_1$ от числа звеньев N между сшивками для сшитого полибутадиена [3] при высокой температуре (90,5°). На том же рисунке представлена зависимость $1/T_1\sim\bar\tau_2$ (8) от N, полученная в численном эксперименте. Видно, что экспериментально [3] тормозящее действие сшивки выражено более резко.

Таким образом, результат настоящей работы дает нижнюю границу тормозящего действия узла на локальную подвижность в сшитой конденсированной полимерной системе с жесткими сшивками. С другой стороны, для длинной и гибкой сшивки можно ожидать более слабого торможения. В связи с этим представляет интерес проведение численных экспериментов с вариацией длины и гибкости сшивки, а также кинетической гибкости цепи.

Приложение

Рассмотрим две цепи, состоящие из гауссовых пружин с коэффициентом упругости K, и бусин-центров вязкого трения с коэффициентом трения ζ (модель Каргина – Слонимского – Рауза), связанные «сшивкой» – гауссовой пружиной с коэффициентом упругости K_0. Уравнения движения для бусин, входящих в сшивку, имеют вид

$$\dot{x}_0 = \frac{K}{\zeta}(2x_0 - x_{-1} - x_1) - K_0(x_0 - y_0) \qquad (10)$$

$$\dot{y}_0 = \frac{K}{\zeta}(2y_0 - y_{-1} - y_1) - K_0(y_0 - x_0), \qquad (11)$$

а для бусин, не входящих в сшивку

$$\dot{x}_i = -\frac{K}{\zeta}(2x_i - x_{i-1} - x_{i+1}) \qquad (12)$$

$$\dot{y}_i = -\frac{K}{\zeta}(2y_i - y_{i-1} - y_{i+1}) \quad i = \pm 1, \pm 2, \ldots \qquad (13)$$

Здесь x_i и y_i – координаты бусин первой и второй цепей соответственно. Отсчет ведется от бусин, входящих в сшивку ($i=0$). Уравнения для координат центров масс i бусин $z_i = \frac{x_i + y_i}{2}$ получаются путем попарного сложения уравнений (10) и (11), (12) и (13) и имеют тот же вид, что и уравнения для бусин в отдельной цепи

$$\dot{z}_i = -\frac{K}{\zeta}(2z_i - z_{i-1} - z_{i+1}) \quad i = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \qquad (14)$$

Заметим, что в уравнение для центра масс сшивки ($i=0$) не входит коэффициент упругости сшивки K_0. С другой стороны, легко показать, что коэффициент трения ζ_1 центра масс i бусин (в том числе и сшивки) в 2 раза больше коэффициента трения ζ отдельной бусины. Отсюда следует, что и коэффициент упругости K_1 эффективной пружины, соединяющей два соседних центра масс, в два раза больше коэффициента упругости субцепи K (поскольку в уравнение (14) входит отношение $K/\zeta = K_1/\zeta_1$). Тогда, следуя работе [7], можно показать, что временная зависимость среднего квадрата смещения центра масс частиц, входящих в сшивку $\langle \Delta r_ц^2(t) \rangle$ имеет вид

$$\langle \Delta r_ц^2(t) \rangle = \frac{6kT_\alpha |t|}{\zeta_1} e^{-\alpha t}[I_0(\alpha|t|) + I_1(\alpha|t|)], \qquad (15)$$

где $\alpha = \frac{K_1}{\zeta_1} = \frac{K}{\zeta}$, $I_0(x)$ и $I_1(x)$ – функции Бесселя от мнимого аргумента x. Поскольку выражение для $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ для бусин в отдельной цепи (несшитой) отличается в 2 раза меньшим значением ζ, то

$$\langle \Delta r_ц^2(t) \rangle = \frac{1}{2} \langle \Delta r^2(t) \rangle \qquad (16)$$

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 22 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Г. Краковяк, Т. Д. Ананьева, Е. В. Ануфриева, Т. И. Некрасова, С. С. Скороходов,* Тезисы докладов XIX научной конференции ИВС АН СССР, 1979, стр. 46.
2. *Ю. Я. Готлиб, М. И. Лифшиц, В. А. Шевелев, И. С. Лишанский, И. В. Баланина,* Высокомолек. соед., *А20*, 413, 1978.
3. *T. J. Rowland, L. C. Labun,* Macromolecules, *11*, 466, 1978.
4. *Н. К. Балабаев, А. Г. Гривцов, Э. Э. Шноль,* Численные эксперименты по моделированию движения молекул, ч. III, препринт № 4, Ин-т прикладной математики АН СССР, 1972.
5. *Н. К. Балабаев, Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, И. М. Неелов,* Высокомолек. соед., *А20*, 2194, 1978.

6. *А. А. Даринский, И. М. Неелов, Ю. Я. Готлиб, Н. К. Балабаев*, Высокомолек. соед., *A22*, 123, 1980.
7. *P. G. de Gennes*, Physics, *3*, 37, 1967.
8. *G. Jannink, G. G. Summerfield*, Fifth Symposium on Neutron Inelastic Scattering, Grenoble, 1972.
9. *Н. Н. Балабаев, Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, И. М. Неелов*, Численные эксперименты по моделированию движения мономера в жидкости, НЦБИ АН СССР, НИВЦ АН СССР, Пущино, 1977.
10. *Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов*, Высокомолек. соед., *A14*, 1430, 1972.
11. *В. А. Шевелев*, В сб. Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 55.

MOLECULAR DYNAMICS OF POLYMERIC CHAIN WITH A CROSS-LINK

Neyelov I. M., Darinskii A. A., Gotlib Yu. Ya., Balabayev N. K.

Summary

The behavior of polymeric chain consisting of rigid interacting units with a practically free internal rotation, has been considered using the molecular dynamics method. In the chain a slightly deformed cross-link is introduced, which length is equal to the unit length. A condensed polymeric system was considered at high temperature. The existence of the essential hindering of translational and rotational mobilities of the cross-link was shown. The hindering action of the cross-link spreads on the small number of neighboring units (I unit for the orientational mobility and 4–8 units for the translational mobility). The results of a numerical experiment were compared with an analytical calculation for the viscoelastic model of the subchain having the cross-link and with experimental data concerning polarized luminescence with a mark being part of the cross-link. The dependences of certain averaged dynamic characteristics of cross-linked systems on the molar fraction of the cross-links were calculated.
