

УДК 541(64+24) : 539.199 : 532.72

САМОДИФФУЗИЯ В РАСТВОРАХ И РАСПЛАВАХ
ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Будтov B. P.

В работе рассматриваются особенности молекулярного движения гибких цепных макромолекул и олигомеров, связанные с многосегментностью цепи и топологическими ограничениями. Проведен анализ зависимости коэффициентов самодиффузии цепных молекул в расплавах и растворах полимеров, в том числе и в слабо сшитом геле. Особое внимание уделяется данным по самодиффузии, когда изменяется не только молекулярная масса (ММ) диффундирующей молекулы, но и масса макромолекул, окружающих выделенную. Для теоретического анализа используются как модельные представления, так и подходы теории скейлинга, в том числе и понятие искривленности траекторий «рептационной трубки». «Неоднородность» по сегментальной подвижности в цепи позволила описать специфические закономерности в поведении олигомеров. Количественно описана также зависимость коэффициента самодиффузии от ММ цепи и ММ матрицы, концентрации в области разбавленных, умеренно концентрированных, концентрированных растворов и расплавов.

Библиография — 69 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1746
II. Особенности молекулярного движения гибкоцепных полимеров	1747
III. Коэффициенты самодиффузии цепных макромолекул в расплаве	1750
IV. Самодиффузия в концентрированных растворах полимеров	1755
V. Особенности самодиффузии в расплавах и растворах олигомеров	1759
VI. Численное моделирование трансляционной подвижности макромолекул	1760

I. ВВЕДЕНИЕ

Проблемы молекулярной подвижности в полимерных материалах постоянно привлекают к себе внимание как теоретиков, так и практиков. Значительное место в этой проблеме занимают процессы самодиффузии. Во-первых, в явлениях самодиффузии наиболее четко проявляются основные черты и особенности подвижности в полимерных материалах. Во-вторых, коэффициенты самодиффузии наравне с градиентом химического потенциала определяют скорость массопереноса в полимерных телах. В-третьих, процессы самодиффузии существенным образом могут сказываться на скорости прохождения химических реакций (диффузионно-контролируемые химические реакции). Несмотря на важность обсуждаемой проблемы, должного решения эти вопросы не получали из-за трудности экспериментального измерения коэффициентов самодиффузии (D) цепных молекул.

В последние 10 лет наряду с дальнейшим совершенствованием методов «меченых» атомов и «спин-эха» в ЯМР [1, 2], наблюдается развитие других методов исследования процессов самодиффузии, основанных на использовании лазерной техники [3–5]. В книгах [1, 2] обобщены результаты по исследованию процессов самодиффузии до 1983 г. Однако в последние годы были получены принципиально новые экспериментальные данные по подвижности полимеров и предложены теоретические уравнения, хорошо описывающие экспериментальные закономерности. Действительно, ранее считалось, что теория скейлинга достаточно для понимания концентрационной зависимости D [6]. Однако в последних работах (см. далее) выяснилось, что предсказанные зависимости выполняются только в ограниченной области концентраций. Так-

же не оправдались предсказания теории скейлинга и по зависимости D от молекулярной массы M . Действительно, теория скейлинга предсказывала кусочно-непрерывную (скакок при некоторой концентрации) зависимость D от M . Однако в работах 1984–1986 гг. показано, что эти результаты теории скейлинга применимы только в ограниченной области концентраций. Имеются данные, которые никак не могут быть согласованы с ранее предложенными теоретическими соотношениями.

Целью настоящей работы является анализ как экспериментальных, так и теоретических результатов для коэффициентов самодиффузии макромолекул, полученных в основном в последние годы, и установление корреляции этих результатов между собой.

II. ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Особенности молекулярного движения гибкоцепных макромолекул в растворах и расплавах полимеров определяются их строением [6, 7]. Действительно, гибкоцепная макромолекула состоит из большого числа сегментов N , способных ориентироваться независимо относительно друг друга и совершать определенные типы движения. Таким образом, при построении молекулярной картины движения цепных молекул необходимо учесть «двойственность» теплового движения. Смещение гибкоцепной макромолекулы происходит за счет смещения ее элементов (кинетических сегментов). Со вокупность таких смещений участков цепи приводит уже к смещению центра тяжести всей макромолекулы. Подвижность сегментов цепи в свою очередь определяется подвижностью элементов системы (их взаимодействием): сегментов других цепей (для расплава) или молекул растворителя и сегментов цепи (для раствора).

Для простейшей модели цепи, когда движение цепи рассматривается как движение N независимых сегментов цепи с коэффициентом трения сегмента ζ , для коэффициентов самодиффузии D_R было получено¹ (раузовский тип движения) следующее выражение [8]:

$$D_R = kT/N\zeta, \quad (1)$$

где k – константа Больцмана, T – температура.

Ранее предполагалось (в некоторых работах предполагается и сейчас), что коэффициент трения сегмента ζ пропорционален макроскопической вязкости среды η . Это действительно так только для низкомолекулярных веществ и разбавленных растворов полимеров.

Анализ большого числа экспериментальных данных [11] для низкомолекулярных жидкостей показал, что для них выполняется следующее соотношение:

$$D\eta = \frac{N_A kT}{4V^2} \left(\frac{\rho}{MN_A} \right)^{1/3},$$

где ρ – плотность жидкости, N_A – число Авогадро. Зависимость $D\eta$ от $M^{-1/3}$ характерна для моделей молекулы в виде сферы, движущейся в среде с вязкостью η .

Однако с ростом концентрации полимера и с ростом молекулярной массы (M) цепи (для растворов и для расплава) величина ζ уже не определяется макроскопической вязкостью η . На рис. 1 приведены зависимости $D\eta$ от M для некоторых полимеров [12–14]. Видно, что $D\eta$ сложным образом изменяется с ростом M , хотя из простейшего соотно-

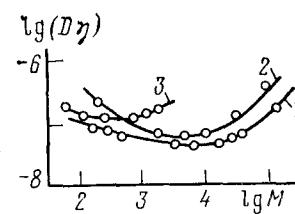


Рис. 1. Зависимость $\lg(D\eta)$ от $\lg M$ для полидиметилсилоксана (1), полиэтиленоксида (2) и полиэтилена (3) по данным работ [16, 29]

¹ Независимо от Рауза, аналогичная модель была предложена Каргиним и Слонимским [9, 10]. На основе этой модели были рассчитаны вязкоупругие свойства полимерных материалов.

шения (1) оно должно только уменьшаться с ростом M (или N). Таким образом, классические представления гидродинамики сплошной среды не применимы при интерпретации диффузионных явлений гибкоцепных макромолекул².

Рассмотрим смещение элемента X диффундирующей макромолекулы [15, 16]. Пусть среда, окружающая полимерную цепь, состоит из низкомолекулярных веществ (низкомолекулярный растворитель) (рис. 2, *a*). Молекула растворителя, получив импульс со стороны некоторого участка выбранной цепи, может отойти от первоначального положения достаточно «далеко» и «быстро». Средний квадрат смещения молекулы растворителя равен $\langle X_s^2 \rangle = 2D_s t$, где D_s — коэффициент диффузии молекулы растворителя, t — время. Ничто не тормозит ее движения, кроме естественного вязкого торможения, определяемого вязкостью растворителя η_s .

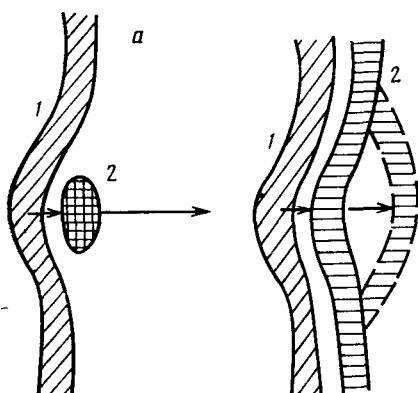


Рис. 2

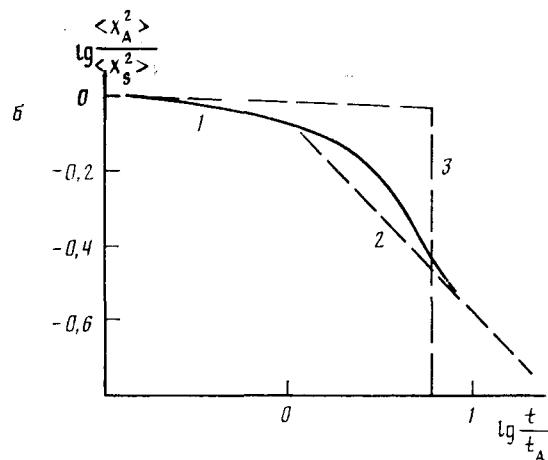


Рис. 3

Рис. 2. Схематическое представление молекулярной картины движения цепной молекулы в низкомолекулярном растворителе (*а*) и в расплаве (*б*)

Рис. 3. Зависимость $\lg(\langle X_A^2 \rangle / \langle X_S^2 \rangle)$ от $\lg(t/t_A)$, рассчитанная для модели Каргина—Слонимского—Рауза (1) и для рептационной модели (2) (формула (2)); 3 — соответствующая зависимость поперечного смещения для модели «трубки»

Иная ситуация складывается, если среда состоит из длинных гибкоцепных макромолекул (расплав) (рис. 2, *б*). При смещении звена выбранной молекулы происходит и смещение элементарного звена цепной молекулы, окружающей заданную. Однако это элементарное звено не может отойти от первоначального положения достаточно «далеко» и «быстро», так как оно связано с «покоящейся» макромолекулой. Скорость смещения этого участка будет определяться не только локальными характеристиками этого участка (размером сегмента и локальной вязкостью среды), но и упругой связью его со всей макромолекулой и ее общим смещением. На рис. 3 представлена зависимость $\langle X_A^2 \rangle$ элементарного звена цепной макромолекулы от времени для простейшей модели Каргина—Слонимского—Рауза. Видно, что, чем больше время наблюдения, тем меньшую долю составляет смещение элемента полимерной цепи по сравнению со смещением молекулы растворителя $\langle X_S^2 \rangle$. (Рисунок 3 приведен в обобщенном виде: $\langle X_A^2 \rangle / \langle X_S^2 \rangle = f(t/t_A)$).

Таким образом, мы можем говорить о «стесненности» поперечного движения цепной макромолекулы или об анизотропии диффузионного

² Это кажущееся очевидным утверждение тем не менее долго не признавалось, что привело к существенному замедлению развития представлений о диффузионной подвижности макромолекул.

движения цепи, или о топологических ограничениях диффузионной подвижности, которые условно пытаются описать так называемой «квазиструктурой».

В работах Де Женна [17, 18] (см. также [6]) была предложена молекулярная модель диффузионного движения в таких системах. Было показано, что квадрат смещения элементарного звена задается соотношением

$$\langle X_A^2 \rangle = 2A \sqrt{D_A t / \pi}, \quad t_A < t < \tau, \quad (2)$$

где D_A – коэффициент диффузии сегмента, $t_A = A^2 / 2D_A$; τ – время релаксации всей цепи; A – размер сегмента.

Таким образом, для концентрированных растворов и расплавов полимеров характерно коренное изменение подвижности элементов среды. Ранее наблюдавшееся для разбавленных растворов в низкомолекулярном растворителе смещение выделенной макромолекулы за счет обмена мест с молекулами растворителя, для расплавов уже неосуществимо. Диффузионное движение в вязкоупругой среде будет осуществляться двояко. С одной стороны, это специфические движения участка выделенной макромолекулы, которые затрагивают только «локальные» изменения конформации окружающей среды. С другой стороны, это движение сегмента на большие расстояния (такое движение из-за топологических ограничений происходит только в одном направлении) вдоль цепи. Концевой элемент цепи сдвигается «вперед» и тянет за собой всю цепь, т. е. наблюдается движение типа движения «змеи» – рептационный вид движения. Молекулярная теория такого типа движения с применением его к расчету вязкоупругих свойств полимерных материалов была развита в работах [17–19]. В последующих работах она широко использовалась для развития молекулярной теории жидкокристаллических полимеров [6].

Ниже мы остановимся подробнее на применении рептационного движения для описания диффузии цепных молекул. Здесь же хотелось отметить, что рептационный тип движения легко моделируется, если рассмотреть движение цепи в «трубке», конфигурация которой напоминает конфигурацию гибкоцепной макромолекулы [20, 21] (рис. 4).

Действительно, на рис. 3 мы можем заменить плавное уменьшение $\langle X_A^2 \rangle$ с ростом t на ступенчатое (кривая 3). Это означает, что при больших временах уже не наблюдается поперечное смещение сегмента ($\langle X_A^2 \rangle = 0$), т. е. тем самым вводится «непроницаемая» стенка. Этот предел и определяет диаметр «трубки». Он составляет несколько сегментов (t/t_A на границе равно ~ 5).

Для характеристики конфигурации «трубки» в работе [22] былведен параметр b , являющийся аналогом персистентной длины цепной макромолекулы. Тогда средний квадрат расстояния между концами «трубки» равен:

$$B^2 = Lb - \frac{b^2}{2} [1 - \exp(-2L/b)], \quad (3)$$

где L – контурная длина «трубки», т. е. длина полностью расплющененной «трубки». Величина b характеризует степень закрученности конфигурации «трубки»: чем меньше b , тем более скручена «трубка». При $L < b$ имеем $B^2 = L^2$, т. е. «трубка» имеет конфигурацию стержня, при $L > b$ получаем $B^2 = Lb$ [17–19]³, при этом $b > A$. Если величина сег-

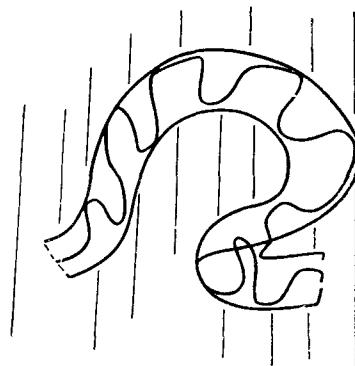


Рис. 4. Модель «трубки» при рассмотрении рептационного движения цепи

³ В работах [17–19] рассматривался только случай $L \gg b$.

мента цепи A определяется химическим строением цепи, то величина b зависит от строения молекул среды, окружающей выделенную макромолекулу. Так, например, b может зависеть от деформации, степени сшивки, концентрации полимера в матрице, через которую идет диффузия меченой макромолекулы.

Введение понятия искривленности трубки (или искривленности репрессионного пути диффундирующей макромолекулы) является принципиально важным, так как дает возможность молекулярного представления для таких широко употребляемых в физикохимии полимеров понятий, как критические молекулярные массы M_c . При $M < M_c$ (или $L < b$) цепь ведет себя как грузовская, при $M > M_c$ (или $L > b$) в полной мере проявляются закрученность цепи и топологические ограничения на подвижность макромолекулы.

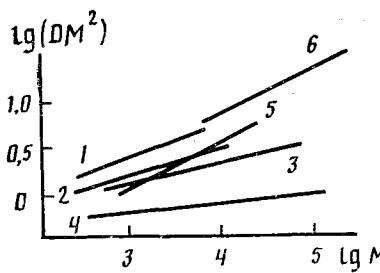
Обычно величину M_c пытаются интерпретировать как расстояние между узлами «квазисетки». Для растворов такое представление возможно. Однако для расплавов оно явно

не применимо, так как в расплаве нельзя выделить характерную точку взаимодействия между выделенной цепью и другими цепями, так как это взаимодействие равномерно распределено вдоль цепи. Если ввести в модель для расплава в качестве характеристики взаимодействия «узел» с определенным временем жизни τ_c [22], то естественно, что число узлов N_c , препятствующих движению, будет зависеть от скорости движения v :

$$N_c = \frac{N_c(0)}{\exp(A/v\tau_c) - 1},$$

Рис. 5. Зависимость $\lg(DM^2)$ от $\lg M$ для расплавов некоторых полимеров [16].

1 — ПЭ; 2, 3 — ПДМС; 4 — ПЭО; 5 — ПИ, 6 — БСК



и соответственно коэффициент поступательного трения Λ разен $\Lambda_0(1 - N_c)$. Здесь $N_c(0) = N_c(v \rightarrow 0) : \Lambda_0 = \Lambda(v \rightarrow 0)$. Оценки показывают [22], что для процессов самодиффузии величина $A/v\tau_c$ составляет от 10 до 10^6 и влияние возникающих узлов можно не учитывать.

Ниже мы рассмотрим применение высказанных выше представлений к анализу экспериментальных результатов, полученных в последние годы.

III. КОЭФФИЦИЕНТ САМОДИФФУЗИИ ЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСПЛАВЕ

1. Общие закономерности

Зависимость коэффициента самодиффузии D от молекулярной массы M изучена для достаточно большого числа гибкоцепных полимеров (ПЭ, ПДМС, ПЭО, ПИ, БСК)⁴ (рис. 5). Анализ этих данных приведен в работе [16]. Появившиеся впоследствии данные [23—27] подтвердили полученные ранее закономерности. Эмпирически зависимость D от M описывается соотношением:

$$D = KM^{-\alpha}, \quad (4)$$

где численный коэффициент α лежит в интервале от +1,3 до +2,0; K — эмпирическая константа. В последующих работах были подтверждены эти закономерности, при этом верхний предел α достиг $2 \div 2,4$ [3—5].

Однако наиболее интересные данные были получены тогда, когда изучались процессы самодиффузии при вариации молекулярной массы M окружающей среды [28—30]. Зависимости D от молекулярной массы диффундирующей макромолекулы (M) и длины макромолекулы

⁴ Принятые обозначения: ПЭ — полиэтилен, ПДМС — полидиметилсилоксан, ПЭО — полиэтиленоксид, ПИ — полизопрен, БСК — бутадиен-стирольный каучук.

окружающей среды (P) позволяют выяснить особенности диффузионного поведения в таких сложных системах.

На рис. 6 приведены зависимости D «меченых» макромолекул ПС в матрице из макромолекул ПС от молекулярной массы M_m матрицы, вплоть до слабо сшитых гелей ($M_m = \infty$) [28]. Видно, что с ростом молекулярной массы диффундирующими цепи (M) и матрицы (M_m) величина D уменьшается. Однако при достаточно больших M_m (вплоть до слабо сшитых гелей, см. также [31]) величина D уже не зависит от M_m . Аналогичные данные получены и для ПДМС [29], ПС [30] и для полизопренов [31]. Интересным результатом работы [31] явилось установление факта, что ход функции D от M зависит от способа подготовки матрицы (способ деформирования и отжига). Четко проявлялась зависимость D от деформации среды: с ростом деформации значение D уменьшалось [31, 32]. Однако для неотожженных эластомеров коэффициент D мог даже расти при растяжении материала.

Зависимость D от M и M_m позволяет определять не только величины α , но и дифференциальные показатели α_N и α_P :

$$\alpha_N = d \lg D / d \lg M;$$

$$\alpha_P = d \lg D / d \lg M_m,$$

анализ которых будет приведен далее.

2. Движение цепи через слабо сшитый гель

Рассмотрим движение цепи через матрицу с бесконечно большими молекулами, т. е. слабо сшитый гель [20]. Пусть «локальное» молекулярное движение достаточно сильно развито и характеризуется коэффициентом диффузии сегмента D_A . Это наиболее прямой случай проявления релаксационного движения макромолекулы: цепь может двигаться только концевым элементом. Пусть длина макромолекулы равна L ($L = NA$). Используя величину расстояния между узлами квазисетки (N_c — число сегментов между квазишвивками), для полной длины осевой линии трубы можно записать [17]:

$$L_t = NA/N_c^{0.5} = L/N_c^{0.5}.$$

Коэффициент диффузии макромолекулы внутри трубы (D_t), как это следует из формулы (1), равен D_A/N . Время τ , требуемое для того, чтобы цепь покинула первоначальную трубку, равно:

$$\tau = \frac{L_t^2}{2D_t} = \tau_A \frac{N^3}{2N_c}, \quad (5)$$

где τ_A — время релаксации сегмента. Хотя цепь за время τ перемещается вдоль трубы на расстояние L , однако в пространстве это перемещение значительно меньше, так как трубка сильно изгибаются (см. уравнение (3)). Средний квадрат смещения цепи⁵ за время τ составляя-

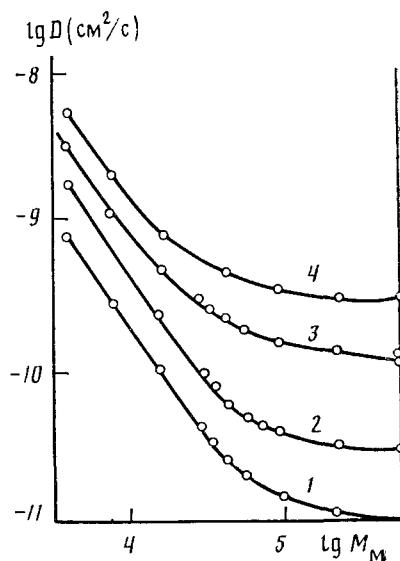


Рис. 6. Зависимость $\lg D$ пробной цепи от $\lg M_m$ окружающей среды для макромолекул ПС в полистирольной матрице ($T = 212^\circ\text{C}$). $M \cdot 10^{-4} = 10$ (1); 5,8 (2); 3,0 (3); 1,8 (4). Точки у правой оси — диффузия в слабо сшитом геле

⁵ Средний квадрат расстояния между концами цепи длиной L равен $NA^2 = LA$.

ет $\langle X^2 \rangle = LA$. Тогда для коэффициента самодиффузии можно получить (см. [20]) следующее соотношение:

$$D_{DG} = \frac{LA}{2\tau} = \frac{D_A N_c}{N^2} = D_R \frac{N_c}{N}. \quad (6)$$

Таким образом, для очень длинной цепи имеем $D \sim N^{-2}$, в отличие от $D \sim N^{-1}$ для короткой цепи (см. уравнение (1)), т. е. формулы (1) и (6) дают предельные законы зависимости D от N .

Реальные макромолекулы обладают конечной ММ. Расчеты зависимости величины D от N для цепей с конечной ММ были проведены в [22]. Средний квадрат смещения концевого элемента цепи B^2 вдоль трубы задается формулой (3). Так как время релаксации цепи в трубке равно $\tau_r = L^2/2D_r$, то окончательно получаем:

$$D_B = \frac{B^2 D_A}{L^2 N} = \frac{D_A}{N} \frac{B^2}{L^2}. \quad (7)$$

В случае $L < b$ имеем $B^2 = L^2$ (см. выражение (3)) и $D_B \sim D_A/N$, т. е. получается формула Рауза, а при $L > b$ получаем $B^2 = Lb$ и $D_B \sim D_A b/NL$, что соответствует формуле Де Женна, если принять, что $b = N_c A$. В общем случае $D \sim N^{-1} \div N^{-2}$ и α лежит в пределах от 1 до 2 (см. формулу (4)).

Проведем количественное сопоставление теоретических и экспериментальных данных. Здесь мы рассмотрим только результаты исследования

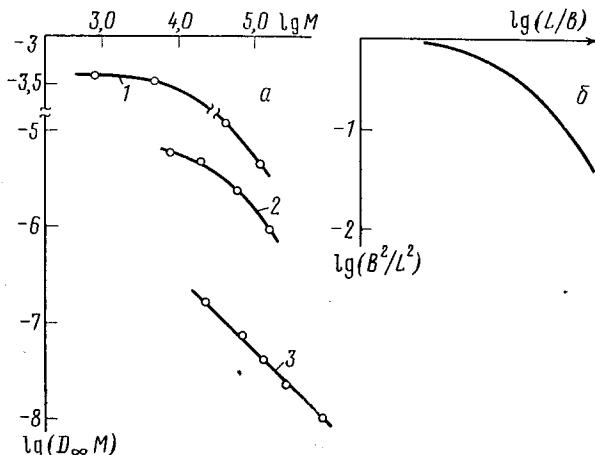


Рис. 7. Зависимость $\lg(D_\infty M)$ от $\lg M$ (а) и $\lg(B^2/L^2)$ от $\lg(L/b)$ (б) (кривая рассчитана по формуле (3)).
1 — ПДМС [29]; 2, 3 — ПС [28, 30]

коэффициентов самодиффузии «пробной» макромолекулы, диффундирующей в матрице с бесконечной молекулярной массой. Обозначим это значение D как D_∞ . Удобно анализировать величины $D_\infty M$ и тогда соотношение (7) преобразуется к виду:

$$D_\infty M = D_A M_A (B^2/L^2). \quad (8)$$

На рис. 7 приведены зависимости $\lg(D_\infty M)$ от $\lg M$ для расплавов ПДМС [29] и ПС [28, 30], а также зависимости $\lg(B^2/L^2)$ от $\lg(L/b)$, рассчитанные по формуле (3). Видно, что теоретические кривые правильно передают все характерные особенности экспериментальных кривых. Количественное совпадение можно получить, если выбрать для ПДМС следующие величины: $D_A M_A = 4 \cdot 10^{-4}$ см²/с, $M_b = 5 \cdot 10^3$; а для ПС: $D_A M_A = 6,3 \cdot 10^{-8}$ см²/с, $M_b = 1,2 \cdot 10^4$ ($T = 212^\circ\text{C}$), где M_b — молекулярная масса отрезка цепи длиною b . Величины M_b близки к величинам «критических» молекулярных масс, получаемых по реологическим данным. Величины $D_A \sim 10^{-6}$ см²/с (ПДМС) и $D_A \sim 10^{-8}$ см²/с (ПС) имеют разумные значения. Так, например, при $M = 746$ экспериментально определенное

значение D равно $2,2 \cdot 10^{-6}$ см²/с. Полученные данные позволяют утверждать, что наблюдается количественное совпадение теоретических и экспериментальных результатов для расплавов с $M_m = \infty$.

Из проведенного анализа видно, что при $M < 10^3$ (ПДМС) или $M < 10^4$ (ПС) диффузионное движение макромолекулы имеет раузовский вид ($D \sim M^{-1}$). Только при $M > 10^4$ (ПДМС) и $M > 10^5$ (ПС) можно утверждать, что в полной мере осуществляется рептационный тип движения. Это означает, что при $M > 10M_b$ топологические ограничения со стороны окружающей среды на подвижность цепной макромолекулы являются определяющими. В связи с таким «размытым» переходом от одного типа движения к другому (интервал $10M_b$) становятся понятными имеющиеся в литературе различные значения «критических» масс, определяемые различными методами. Здесь необходимо отметить, что исследование самодиффузии «меченых» макромолекул дает уникальную возможность варьировать отдельно как M диффундирующими цепи, так и M окружающей среды. В обычных реологических исследованиях изменяются сразу два эти параметра, что затрудняет количественную интерпретацию (см. следующий раздел).

3. Движение через матрицу с конечной молекулярной массой

Наряду с процессом диффузии цепи вдоль трубы происходит процесс обновления (релаксации) самой трубы за счет движения других цепей, образующих трубку [17]. Тогда коэффициент самодиффузии макромолекулы в расплаве (D_1) равен:

$$D_1 = D_B + D_P, \quad (9)$$

где D_P — составляющая D , связанная с релаксацией трубы, а D_B дается соотношением (7). Существующие модельные теории показывают, что D_P пропорционален N_c/P , N_c^2/P^2 и $N^{0,5}(N_c^2/P^3)$ [20, 33, 34] (здесь P — число сегментов в макромолекуле матрицы, окружающей пробную цепь длиной N). К сожалению, вопрос выбора той или иной зависимости настолько сложен, что в упомянутых работах делаются довольно-таки произвольные предположения о природе явления. Поэтому сейчас нельзя отдать предпочтение какой-либо модели, в связи с чем используем подход теории скейлинга для описания зависимости D_P от N [35, 36]. Причем для D_P следующую функциональную зависимость (при $P > N_c$):

$$D_P = \frac{D_A}{N} (\gamma N_c/P)^n Z, \quad (10)$$

где γ , n — эмпирические коэффициенты, Z — вероятность того, что макромолекула находится в трубке, т. е. испытывает со стороны окружающей среды топологические ограничения для осуществления движения поперек контурной длины.

$$Z = 1 - \exp [-(P - N_c)/N_c].$$

При $P < N_c$ $Z = 0$, а при $P > N_c$ $Z = 1$.

Коэффициенты γ и n найдем из анализа экспериментальных данных.

Пусть $P > N_c$ ($Z = 1$). Тогда рассмотрим зависимость $(D_1 - D_\infty) \frac{3N}{D_A}$ как функцию M_m . На рис. 8 представлена зависимость $\lg \left[(D_1 - D_\infty) \frac{3N}{D_A} \right]$ от $\lg M_m$ для ПДМС [29] и ПС [28]. Из приведенных прямых можно определить величины n (1,1 для ПДМС и 1,4 для ПС) и γ (0,28 для ПДМС и 0,12 для ПС). Близость полученных эмпирических коэффициентов n и γ для разных объектов свидетельствует о разумности высказанных предположений.

Таким образом, для коэффициентов самодиффузии расплава окончательно получаем [35, 36]:

$$D_1 = \frac{D_A}{N} \left[\frac{Lb - \frac{b^2}{2} [1 - \exp(-2L/b)]}{L^2} + Z \left(\gamma \frac{N_c}{P} \right)^n \right]. \quad (11)$$

На рис. 9 приведены теоретические зависимости $D_1 M / D_A M_A$ от M_m / M_b при разных значениях M и n . Видно, что с ростом M_m приведенные величины коэффициентов самодиффузии убывают и стремятся к пределу, не зависящему от M_m (сравни с рис. 6). Наблюдаемые закономерности соответствуют экспериментальным данным.

Обычно при изучении зависимости D от M меняют как молекулярную массу движущейся цепи, так и окружающей среды, т. е. $N = P$. На рис. 10 представлены зависимости $D_1 M / D_A M_A$ от M / M_b для $N = P$, рассчитанные по формуле (11). В области $N > N_c$ вклад второго слагаемого в скобках несуществен, т. е. роль процессов обновления «трубки» в явлении самодиффузии в этой области N незначительна. При $N \approx N_c$ процесс обновления «трубки» уже может играть определенную роль, а при $N < N_c$ само понятие «трубки» и рептации теряет физический смысл. Таким образом,

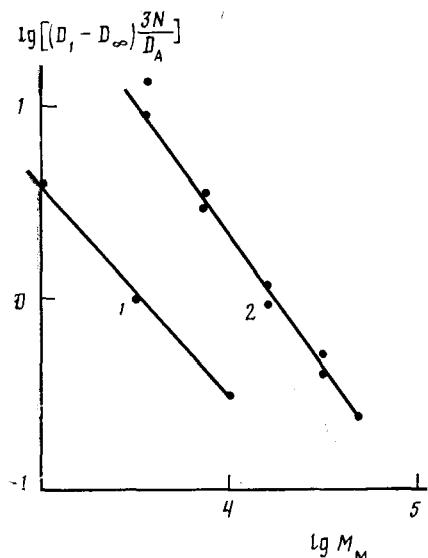


Рис. 8

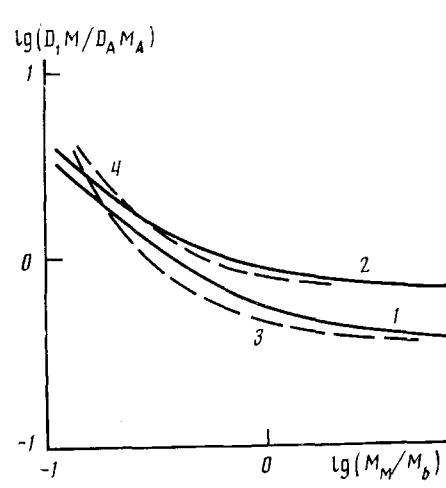


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость $\lg \left[(D_1 - D_\infty) \frac{3N}{D_A} \right]$ от $\lg M_m$ для ПДМС (1) и ПС (2) по данным [28—30]

Рис. 9. Зависимость $\lg (D_1 M / D_A M_A)$ от $\lg (M_m / M_b)$, рассчитанная по формуле (11) для $n=1$ (кривые 1, 2) и $n=1,5$ (кривые 3, 4) ($\gamma=0,2$) при $N/N_c=2,5$ (кривые 1, 3) и $N/N_c=0,5$ (кривые 2, 4)

второе слагаемое в соотношении (11) существенно только в области $N \sim N_c$. На рис. 10 приведена также зависимость $D \sim N^{-2}$, дающая предельный закон $D(N)$ при $N \rightarrow \infty$. Видно, что получаемая в логарифмических координатах прямая близка к кривой, рассчитанной по соотношению (11). При этом учет второго слагаемого в соотношении (11) расширяет область применимости закона $D \sim N^{-2}$ и в область меньших молекулярных масс. На рис. 10 приведена также зависимость D_∞ от M , построенная по приближенной формуле:

$$D_\infty = \frac{D_A}{N} \frac{1}{1 + L/b}. \quad (12)$$

Это соотношение более удобно для анализа и фактически совпадает с более точным соотношением (7).

Таким образом, видно, что полученные соотношения количественно описывают закономерности, наблюдаемые для коэффициентов самодиффузии в расплавах.

1. Общие закономерности

В области разбавленных растворов теория трансляционной подвижности макромолекул была развита с использованием представлений Кирквуда о внутримолекулярных гидродинамических взаимодействиях между элементами цепной макромолекулы. Простейшее соотношение для D при $c \rightarrow 0$ (D_0) имеет вид:

$$D_0 = \frac{kT}{N\zeta} (1 + 1,843 \sqrt{N}). \quad (13)$$

Здесь c — концентрация в $\text{г}/\text{см}^3$. Более точные и сложные соотношения см. в [7]. Все имеющиеся экспериментальные данные показывают хоро-

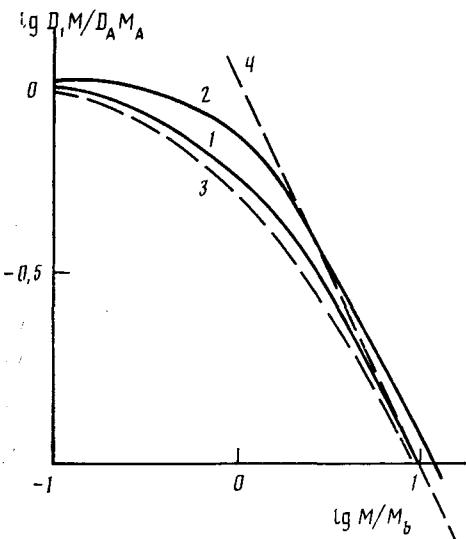


Рис. 10

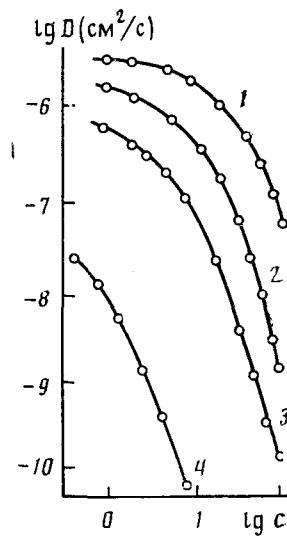


Рис. 11

Рис. 10. Зависимости $\lg (D_1 M / D_A M_A)$ от $\lg (M/M_b)$, рассчитанные по формулам (8) (кривая (1)) и (11) (кривая (2)) для случая $N=P$. Для сравнения приведены также кривая (3), рассчитанная по приближенной формуле (12), и кривая (4), представляющая собой предельный закон изменения D от M ($D \sim N^{-2}$)

Рис. 11. Зависимость $\lg D$ от $\lg c$ для растворов ПЭО в диоксане, $M \cdot 10^{-4}$: 1 — 0,2; 2 — 2; 3 — 4; 4 — 30 [43]

шее соответствие теоретических и экспериментальных закономерностей в области очень разбавленных растворов.

Концентрационная зависимость D в области умеренных концентраций была изучена для некоторых систем достаточно подробно [1, 2]. В первых работах авторы приходили к выводу о достаточно хорошем выполнении [37—39] скейлинговых соотношений для зависимости $D(c, M)$. Необходимо отметить, что исследования проводились в ограниченной области концентраций и молекулярных масс. Однако в более поздних работах [40—45] отмечалось уже несоответствие предсказаний теории скейлинга экспериментальным закономерностям. В работе [43] область изученных концентраций растворов была значительно расширена. На рис. 11 [43] приведены зависимости D от c для растворов полиэтиленоксида в диоксане.

Приступая к анализу зависимости D от c (или ϕ — объемная концентрация), прежде всего необходимо учитывать изменение D_A (или ζ) от ϕ . Неучет изменения сегментальной подвижности с ростом концентрации привел в некоторых первых работах к неверным выводам. Изменение D_A (или ζ) от ϕ обычно описывается соотношением, получаемым на основе теории свободного объема (см. далее, формула (22)). Более строго учет

изменения D_A от φ можно проводить экспериментально. Наиболее правильным представляется определение зависимости коэффициента самодиффузии растворителя D_s от φ [16]. В некоторых работах предлагается использовать величины спин-решеточного времени релаксации [13, 46], коэффициента мономерного трения, определяемого по вязкоупругим свойствам растворов [44] и т. д. для определения зависимости D_s от φ . Далее мы будем рассматривать приведенный коэффициент самодиффузии \tilde{D} , равный D/D_A . Величина \tilde{D} уже не зависит от изменения локальной подвижности с ростом концентрации раствора полимера.

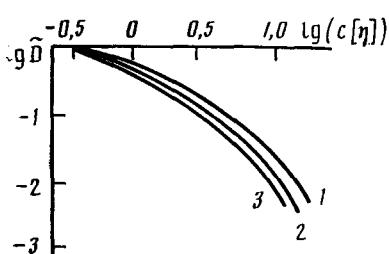


Рис. 12

Рис. 12. Зависимость $\lg \tilde{D}$ от $\lg(c[\eta])$ для растворов ПС (1), ПДМС (2) и ПЭО (3)

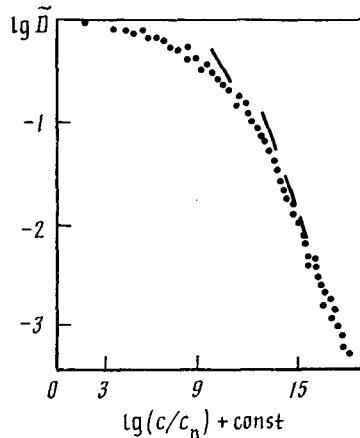


Рис. 13

Рис. 13. Зависимость $\lg \tilde{D}$ от $\lg(c/c_n)$ для растворов ПЭО в диоксане [43]. Приведены данные для разных фракций (см. подпись к рис. 11)

Так же, как и при анализе зависимости вязкости растворов полимеров от концентрации [16], в некоторых работах предлагалось использовать обобщенные координаты для представления зависимости D от c для растворов разных фракций. Так, в работах [15, 47] были предложены обобщенные координаты $\tilde{D} — c[\eta]$ (рис. 12), в [43]: $D — (c/c_n)$, где c_n — эмпирическая величина, подбираемая для каждого раствора с данной молекулярной массой (рис. 13)⁶. В этих координатах удается получить обобщенную зависимость D от c , M для растворов разных молекулярных масс, в растворителях разного качества (различающихся взаимодействием молекул растворителя и полимера), для полимеров с разным химическим строением цепи [47].

2. Теоретические соотношения для D в концентрированных растворах

В работах [36, 47] дано объяснение основным экспериментальным закономерностям изменения D от M . Действительно, при анализе данных для умеренно-концентрированных растворов необходимо учитывать наличие звеньев других макромолекул, взаимодействие с которыми звеньев основной цепи приводит к уменьшению внутримолекулярных гидродинамических взаимодействий выбранный макромолекулы. Стогого решения подобной задачи нет. Однако использование модели «эффективного гидродинамического поля» для описания гидродинамических взаимодействий движущихся в вязкой жидкости элементов [48, 49] оказалось успеш-

⁶ При этом необходимо отметить, что зависимость c_n от M близка к зависимости $[\eta]$ от M .

ным. Была получена зависимость D от M и φ [47]:

$$D(\varphi) = \frac{kT}{N\xi} [1 + 1,843 \sqrt{N} \exp(-1,27 \sqrt{c[\eta]})]. \quad (14)$$

Соотношение (14) справедливо в области приведенных концентраций: $1 < c[\eta] < c^*[\eta]$, где $c^*[\eta] = 0,64 (\ln 2\sqrt{N})^2$. Для обычных значений N верхний предел равен: $c^*[\eta] \simeq 10 \div 15$.

На рис. 14 приведены зависимости $\lg \tilde{D}$ от $\sqrt{c[\eta]}$ для ПС, ПДМС и ПЭО. В этих координатах наблюдаются прямолинейные зависимости $\tilde{D} = f(c[\eta])$, которые описываются следующим эмпирическим соотношением:

$$\ln(\tilde{D}/\tilde{D}_0) = -(1,15 \div 1,4) \sqrt{c[\eta]}. \quad (15)$$

Коэффициенты наклона этих зависимостей ($1,15 \div 1,4$) близки к значению 1,27 (см. формулу (14)).

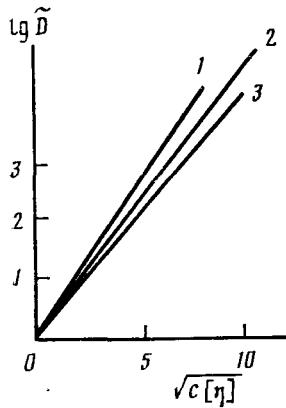


Рис. 14

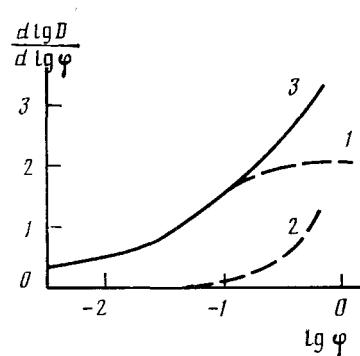


Рис. 16

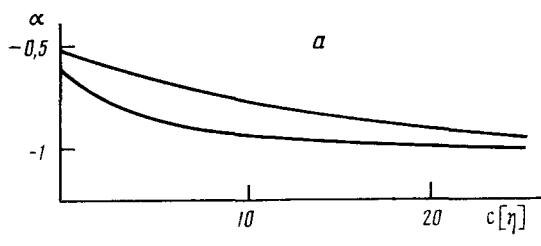


Рис. 15

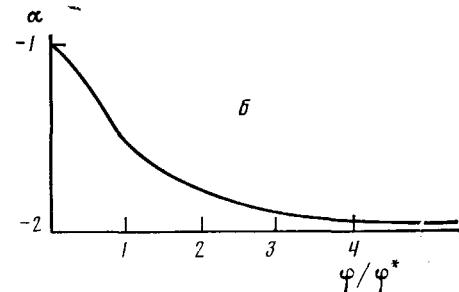


Рис. 14. Зависимость $\lg \tilde{D}$ от $\sqrt{c[\eta]}$ для растворов ПДМС (1), ПС (2), ПЭО (3)

Рис. 15. Зависимость α от $c[\eta]$ (а) и от φ/φ^* (б). $N=10^3$ (1); 10^2 (2)

Рис. 16. Зависимость $d \lg D / d \lg \varphi$ от $\lg \varphi$, рассчитанная по формуле (23). 1 — вклад первого слагаемого в формулу (23); 2 — вклад второго слагаемого; 3 — суммарный вклад

Значения α в формуле (4) непрерывно изменяются с ростом c от $+0,5$ до 1, в отличие от предсказанного теорией скейлинга ступенчатого изменения от 1 ($c < c^*$) до 2 ($c > c^*$). При этом зависимость α от $c[\eta]$ несколько различается при разных значениях N (рис. 15, а).

В работе [35] рассматривается отдельно влияние молекулярных масс движущейся макромолекулы и окружающей среды на ход зависимости $D(c)$. В соответствии с принятыми обозначениями для выделенной макромолекулы и макромолекул окружающей среды (N, P) для зависимо-

сти $D=f(c)$ можно записать:

$$D = \frac{D_A}{N^{0.5}} \left[\frac{1}{1,843N^{0.5}} + \exp(-1,27\sqrt{c[\eta]}) \right].$$

При этом $[\eta] = 0,6\bar{v}P^{0.5}$, где \bar{v} — удельный парциальный объем. В этих соотношениях показатели у N и P равны 0,5 (0-условия).

3. Самодиффузия в концентрированных растворах полимеров

В этой области концентраций экспериментальных данных по зависимости D от c и M фактически нет. Однако наличие экспериментальных и теоретических данных для области умеренных концентраций и для расплавов полимеров позволяет получить разумные соотношения и для области больших концентраций. Для описания зависимости D от φ удобно использовать теорию скейлинга [35, 36, 47]. Обычно рассматривается зависимость D от φ в виде:

$$D = D_R(\varphi/\varphi_n)^\beta \quad (\varphi > \varphi_n), \quad (16)$$

где φ_n — пороговая концентрация, пропорциональная $[\eta]^{-1}$, β — численный коэффициент. Значение β находится из условия $D(\varphi \rightarrow 1) \sim N^{-2}$.

Впервые теория скейлинга для описания зависимости $D(\varphi, M)$ была применена в работе [50]. Поскольку мы рассматриваем здесь только область концентрированных растворов (0-область), то для нее $\beta = -2$ [47], т. е.

$$D = D_R(1/\varphi^2 N). \quad (17)$$

Однако соотношения, полученные таким образом [47, 50], обладают одним существенным недостатком. Анализируя зависимость $D \sim N^{-\alpha}$ (формулы (16) и (17)), видим, что при $\varphi < \varphi_n \alpha = 1$, при $\varphi > \varphi_n \alpha = 2$, а при $\varphi = \varphi_n$ значение α не имеет смысла в точке φ_n . Естественно, что реально такого разрыва в зависимости α от φ нет [37—45]. В работе [35] эта неточность теории скейлинга устранена благодаря привлечению понятия о репретационном характере движения макромолекулы в области больших концентраций.

Рассмотрим соотношение (12). Известно, что величина b (или N_c) при уменьшении концентрации увеличивается. Поскольку область больших концентраций является областью 0-растворителя, то, согласно теории скейлинга, имеем:

$$N_c(\varphi) = N_c/\varphi^2. \quad (18)$$

Подстановка выражения (18) в формулу (12) дает для составляющей D_∞ (при $\varphi > \varphi^*$) соотношение

$$D_\infty = \frac{D_A}{N} \frac{1}{1 + \varphi^2 N/N_c}. \quad (19)$$

Значение φ^* определяется из уравнения

$$\varphi^* = \sqrt{N_c/N}. \quad (20)$$

Для обычных полимеров $N_c \sim 100$, тогда φ^* составляет 0,2—0,3. Видно, что соотношение (19) дает непрерывный переход от $D \sim N^{-1}$ к $D \sim N^{-2}$. Опуская промежуточные этапы, приведем окончательное соотношение:

$$\widetilde{D} = \widetilde{D}_R \left[\frac{1}{1 + \varphi^2 N/N_c} + Z_\Phi \left(\gamma \frac{N_c}{\varphi^2 P} \right)^n \right], \quad (21)$$

где Z_Φ — вероятность того, что макромолекула находится в трубке при заданной концентрации φ . При этом при $\varphi < \sqrt{N_c/P}$ имеем $Z = 0$ (см. также пояснения к формуле (10)). Из соотношения (21) можно рассчитать зависимость α от φ (см. формулу (4)) (рис. 15). Видно, что α меняется от 1 до 2 непрерывным образом. Зависимость $\alpha(\varphi)$ несколько зависит от молекулярной массы окружающей среды.

Общая зависимость D от φ (а не только \bar{D} от φ) должна учитывать и зависимость D_A (или D_S) от φ . Наиболее общепринятый подход к анализу $D_S(\varphi)$ связан с теорией «свободного объема» [16]. Простейшее соотношение для зависимости D_S от φ имеет вид:

$$D_S = D_S(0) \exp \left\{ - \frac{B_1 \beta_1 \varphi}{f_S(f_S - \beta_1 \varphi)} \right\}, \quad (22)$$

где B_1 , β_1 и f_S — параметры теории свободного объема [12]. Более сложные соотношения для $D_S(\varphi)$ см. в работах [16, 51]. Для широкого класса гибкоцепных полимеров без специфических взаимодействий (водородные связи, ионые связи) были получены пределы изменения для соотношений B_1/f_S и β_1/f_S : от 3 до 5 и от 0,25 до 0,4 соответственно [16]. Интересные результаты по влиянию размеров молекул растворителя на эти коэффициенты даны в работе [52]. Для $d \lg D/d \lg \varphi$ получаем:

$$\frac{d \lg D}{d \lg \varphi} = \beta(\varphi) + \frac{B_1 \beta_1^2 \varphi}{f_S(f_S - \beta_1 \varphi)^2}. \quad (23)$$

На рис. 16 приведена зависимость $d \lg D/d \lg \varphi$ от φ для наиболее типичного представителя полимеров ПС (растворитель — толуол). Видно, что при $\varphi \sim 0,1$ второе слагаемое в выражении (23) составляет незначительную часть от первого, а при $\varphi > 0,3$ его уже необходимо учитывать.

Начаты интересные работы по исследованию процессов самодиффузии при фазовом расслоении в растворах полимеров [53, 54]. Были предложены специальные методические приемы, позволяющие оценить по неэкспоненциальному затуханию спин-эха в ЯМР коэффициенты самодиффузии в различных фазах.

V. ОСОБЕННОСТИ САМОДИФФУЗИИ В РАСПЛАВАХ И РАСТВОРАХ ОЛИГОМЕРОВ

Рассмотренные выше закономерности справедливы для достаточно длинных цепных молекул. При исследовании самодиффузии олигомеров наблюдаются иные, необычные зависимости D от M [55]⁷. Анализ зависимости D от M для олигомеров удобно проводить в координатах $(D_1/D_0)L - L$ (рис. 17)⁸. Видно, что в этих координатах для простых и сложных эфиров, а также для n -алканов величина D_1/D_0 сначала падает с ростом L , но уже при $L \sim 30 \text{ \AA}$ величина D_1/D_0 не зависит от L . Если в качестве концевых групп или других специфических групп в цепи выступают группы атомов, для которых характерно сильное взаимодействие с окружающими молекулами, тогда зависимость D_1/D_0 от L иная: наблюдается рост этой величины при увеличении L с последующим насыщением. Когда влияние неоднородности строения цепи уже можно не учитывать ($L > 30 \text{ \AA}$), то отношение D_1/D_0 приобретает одинаковое значение для всех изученных систем.

Указанные эффекты могут быть объяснены с использованием теории свободного объема, без привлечения представления об агрегировании. Действительно, хорошо известно, что $f = f_0 + \Delta/N$, где f_0 — доля свобод-

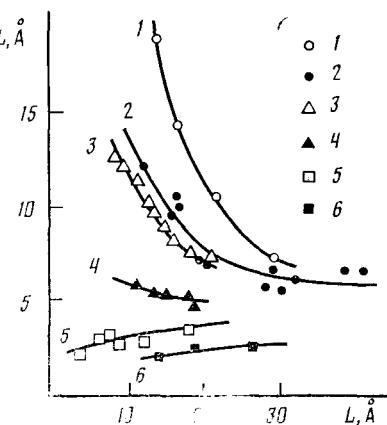


Рис. 17. Зависимость $(D_1/D_0)L$ от L для простых (1) и сложных (2) эфиров, n -алканов (3), фталатов (4), спиртов (5) и кислот (6)

⁷ Аналогичные эффекты наблюдались как для вязкости η , так и для $[\eta]$ олигомеров [56, 57].

⁸ Здесь D_1 и D_0 — коэффициенты самодиффузии олигомеров при $\varphi = 1$ и $\varphi = 0$.

ного объема для однородной цепи, N — число элементов цепи, Δ — инкремент отношения свободных объемов характерной группы и повторяющегося элемента цепи. Тогда коэффициент диффузии олигомера $D_{\text{ол}}$ зависит от M сложным образом:

$$D_{\text{ол}} = D_{\text{од}}(M) \exp\left(\frac{\beta_1}{f_0} \frac{\Delta}{N}\right), \quad (24)$$

где $D_{\text{од}}$ — коэффициент диффузии для однородной цепи.

Действительно, в координатах $\lg[(D_{\text{ол}}/D_0)L] - (1/L)$ наблюдается веер прямых, из наклона которых можно определить Δ для тех или иных функциональных групп:

Группа атомов (или атом)	—O—	—CH ₃	—CH ₂ —	C ₆ H ₅ —	>C=O	—OH	
Δ	5,4	1,7	0	—3,3	—3,5	—4,3	—11,5

Отрицательные значения Δ свидетельствуют о заторможенности «локального» движения соответствующей группы по сравнению с движением группы —CH₂—.

Эти результаты заставляют с осторожностью относиться к интерпретации зависимости D от M , когда рассматривают низкомолекулярные полимеры ($M < 10^4$). К сожалению, в большинстве обсуждаемых работ эти эффекты не учитываются.

VI. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСЛЯЦИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ

В последние годы широкое распространение получило моделирование подвижности макромолекул при помощи прямой компьютерной имитации молекулярных моделей методами Монте—Карло (МК) и молекулярной динамики (МД) [6]. Первые работы по анализу мелкомасштабных движений обобщенных полимерных цепей методом МД были выполнены в [58]. В дальнейшем этот подход широко использовался для решения конкретных задач. Однако большинство расчетов ограничено рассмотрением предельно идеализированных решеточных систем, в то время как для микроскопического описания системы необходим явный учет взаимодействий между всеми частицами (атомами). Это накладывает существенные ограничения на число частиц и их размеры (ММ), а также на время наблюдения за частицами [59].

Существенным достижением динамических численных расчетов при исследовании конденсированных систем стало доказательство того факта, что распространенные представления о прыжковом (активационном) механизме диффузии частиц в простой одноатомной жидкости не являются адекватными реальной картине молекулярного движения [60]. Молекулярный поток частиц в такой жидкости осуществляется за счет последовательных малых смещений молекул. Наблюдается пренебрежимо малый вклад в общий диффузионный поток «больших скачков». Не выявлено также значимого влияния сил притяжения на релаксацию крупных фрагментов цепей [61]. Такой тип движения как раз и учитывает теория «свободного объема» [16] (см. соотношение (22)).

В работе [62] было показано, что подвижность концевых элементов отличается от подвижности центральных элементов цепи, что соответствует наблюдениям, проведенным для олигомеров (см. гл. V). В работе [63] для жидкого полимера рассматривался вопрос об анизотропии движения звена цепи. Было показано, что при малых временах наблюдения тангенциальная составляющая подвижности меньше поперечной. Однако при больших временах наблюдения звенья успевают пронифунировать на расстояние, близкое к среднему расстоянию между ближайшими в системе соседними макромолекулами. Окружающие цепи препятствуют движению рассматриваемой цепи и заставляют звенья перемещаться преимущественно вдоль контура цепи, т. е. анизотропия под-

вижности существенна. Для разбавленного раствора анизотропия подвижности проявляется в минимальной степени. Необходимо отметить, что в работах [64, 65] попытки обнаружить рептационные процессы (анизотропию подвижности) дали отрицательный результат, что связано с малой длиной цепи и малым временем наблюдения [66].

В работах [57, 58] в рамках псевдостохастической модели Вердье—Штокмайера изучена динамика ансамбля частиц. Показано, что $D \sim N^{-\alpha}$, при этом α увеличивается с ростом концентрации (см. рис. 15). С ростом концентрации изменяется также и зависимость $\langle X^2 \rangle \approx t^g$: величина g уменьшается до 0,2 (см. 1748).

В работе [69] смоделирована на ЭВМ диффузия цепной макромолекулы в матрице с неподвижными элементами, которые диффундирующую цепь пересечь не может. Расстояние между такими препятствиями равно d . Оказалось [22], что зависимость $D(d)/D(\infty)$ от N^2/d выражается единой кривой независимо от d . При этом она совпадает с зависимостью D от L/b , задаваемой формулой (7), если принять $bA=2d^2$. Это соотношение ($bA=2d^2$) напоминает известную формулу для квадрата длины цепи, контурная длина которой равна b .

Таким образом, видно, что основные результаты численного моделирования нашли отражение в аналитических моделях и обнаружены экспериментально. Существенной особенностью моделирования на ЭВМ является то, что можно получить уникальную информацию о локальной структуре материала.

* * *

Представленные в работе экспериментальные и теоретические результаты показывают, что зависимости коэффициента самодиффузии от концентрации, молекулярных масс диффундирующей макромолекулы и окружающей среды достаточно хорошо изучены и могут быть количественно описаны. Выявлено влияние взаимодействия цепи с растворителем на величину коэффициента самодиффузии. Рассмотрены особенности диффузии для олигомеров.

Полученные соотношения могут быть использованы для решения широкого круга задач физической химии полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

- Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 312 с.
- Маклаков А. И., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанск. гос. ун-та, 1986. 206 с.
- Nemoto N., Landry M., Noh L. et al. // Macromolecules. 1985. V. 18. N 2. P. 308.
- Wesson J., Noh L., Kitano T., Yu H. // Ibid. 1984. V. 17. N 4. P. 782.
- Antonietti M., Coutandin J., Grutter R., Sillescu H. // Ibid. 1984. V. 17. N 4. P. 798.
- Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986. 272 с.
- Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 326 с.
- Rouse J. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. N 6. P. 1273.
- Каргин В. А., Слонимский Г. Л. // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. № 3. С. 563.
- Каргин В. А., Слонимский Г. Л. // Докл. АН СССР. 1948. Т. 62. № 2. С. 239.
- Панченков Г. М., Борисенко Н. Н., Ерченко В. В. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 9. С. 2369.
- Будтов В. П. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1976. Т. 18. № 1. С. 19.
- Севрюгин В. А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань, КГУ, 1985.
- Klein J., Fletcher D., Fetters L. // Nature. 1983. V. 304. P. 526.
- Будтов В. П. // II Всесоюз. совещ. «Математические методы для исследования полимеров». Пущино, 1981. Препринт.
- Будтов В. П., Консетов В. В. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. Л.: Химия, 1983. 256 с.
- Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 312 с.
- De Gennes P. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. N 3. P. 572.
- Doi M., Edwards S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. N 8. P. 1789.
- De Gennes P. // Macromolecules. 1976. V. 9. N 3. P. 587.
- Edwards S., Grant J. // J. Phys. A. 1973. V. 6. N 5. P. 1169.
- Будтов В. П. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 493; 1978. Т. 20. № 12. С. 2675.
- Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. // Там же. 1979. Т. 21. № 7. С. 1664.
- Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Алиев А. Д. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1980. Т. 22. № 11. С. 835.

25. Bartels A.//J. Polym. Sci.: Polym. Lett. 1983. V. 21, P. 495.
26. Bachus R., Kimmich R.//Polymer. 1983. V. 24, N 8. P. 964.
27. Smith A.//Bull. Amer. Phys. Soc. 1983. V. 28, N 3. P. 546.
28. Antonietti M., Coutandin J., Sillescu H.//Macromolecules. 1986. V. 19, N 3. P. 793.
29. Tanner J. E., Liu K.-J., Anderson J. E.//Ibid. 1971. V. 4. N 5. P. 585; N 6. P. 748.
30. Green P., Mills P., Palmsfrom G. et al.//Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53, N 10. P. 2146.
31. Захаров Г. М.//Высокомолекуляр. соединения. 1965. Т. 7. № 3. С. 458.
32. Будтов В. П.//Там же. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 193.
33. Klein J.//Macromolecules. 1978. V. 11, N 6. P. 852; 1981. V. 14, N 2. P. 460.
34. Daoud M., De Gennes P.//J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17, N 11. P. 1971.
35. Будтов В. П. Высокомолекуляр. соединения. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2153.
36. Budtov V. P.//Macromol. Chem. 1987. V. 188. P. 2353.
37. Callaghan P., Pinder D.//Macromolecules. 1980. V. 13. N 5. P. 1085.
38. Callaghan P., Pinder D.//Ibid. 1984. V. 17. N 3. P. 431.
39. Leger L., Hermit H., Rondelez F.//Ibid. 1981. V. 14. N 6. P. 1732.
40. Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф., Сундуков В. И., Маклаков А. И.//Высокомолекуляр. соединения. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2035.
41. Маклаков А. И., Севрюгин В. А., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф.//Там же. 1984. Т. 26. № 12. С. 2502.
42. Маклаков А. И., Двойшин И. К.//Там же. Б. 1983. Т. 25. № 6. С. 424.
43. Sundukov V., Skirda V., Maklakov A.//Polym. Bull. 1985. V. 14. P. 153.
44. Von Meerwall E., Amis E., Ferry J.//Adv. Polym. Sci. 1985. V. 55. N 10. P. 1078.
45. Amis E., Han C.//Polymer. 1982. V. 23. N 10. P. 1403.
46. Безруков О. Ф., Будтов В. П., Фоканов В. П.//Высокомолекуляр. соединения. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2531.
47. Будтов В. П.//Там же. 1986. Т. 28. № 12. С. 2575.
48. Brinkman H.//Proc. Nederl. Acad. Weten. (Amstr.). 1947. V. 50, P. 618.
49. Wang F., Zimm B.//J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. N 8. P. 1619.
50. Daoud M., Jannink G.//J. Phys. (Paris). 1976 V. 37. N 10. P. 1845.
51. Будтов В. П.//Высокомолекуляр. соединения. Б. 1975. Т. 17. № 3. С. 339.
52. Пименов Г. Г., Згадзай О. Э.//Там же. 1985. Т. 27. № 12. С. 899.
53. Маклаков А. И., Скирда В. Д., Серебренникова Т. А.//Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 4. С. 922.
54. Згадзай О. Э., Маклаков А. И., Скирда В. Д., Чалых А. Е.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 3. С. 1407.
55. Безруков О. Ф., Будтов В. П., Николаев Б. П., Фоканов В. П.//Вест. ЛГУ. 1972. № 16. С. 60.
56. Будтов В. П., Арефьева В. В.//Высокомолекуляр. соединения. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1353.
57. Будтов В. П., Романовский Г. К.//Там же. 1980. Т. 22. № 4. С. 700.
58. Балабаев Н. К., Гриццов А. Г., Шноль Э. Э.//Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 5. С. 1096.
59. Fox R.//Phys. Rev. A. 1983. V. 25. N 5. P. 1096.
60. Олдер Б., Хувер У. Физика простых жидкостей/Под ред. М. Темперли. М.: Мир, 1971. С. 81.
61. Bishop M., Kolos M., Frisch H.//J. Chem. Phys. 1983. V. 79. N 7. P. 3500.
62. Балабаев Н. К., Гриццов А. Г.//Высокомолекуляр. соединения. Б. 1981. Т. 23. № 2. С. 121.
63. Халатур П. Г., Павлов А. С., Марченко Г. Н. и др.//Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 5. С. 1186.
64. Baumgartner A., Binder K.//J. Chem. Phys. 1981. V. 75. N 6. P. 2294.
65. Evans K., Edwards S.//J. Chem. Phys. Faraday. Trans. 1981. V. 77. N 10. P. 1891.
66. Халатур П. Г., Плетнева С. Г., Марченко Г. И.//Успехи химии. 1986. Т. 55. № 4. С. 679.
67. Kolinski A., Romiszowski L.//J. Chem. Phys. 1983. V. 79. N 3. P. 1523.
68. Kolinski A., Skolnick J., Jaris R.//Polym. Flow Interact. Workshop. La Jolla, 1985. N. Y., 1985. P. 241.
69. Doi M.//Polym. J. 1973. V. 5. P. 297.

ОНПО «Пластполимер»,
Ленинград