

Релаксационные свойства полимеров и модель физической сетки

В.И.Иржак

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской области, факс (096)515–3588*

Рассмотрена роль физической сетки в динамике макромолекул. Показано, что во многих случаях наблюдается не только количественное, но и качественное несоответствие экспериментальных данных и результатов, полученных с использованием широко распространенной модели рептации, в основе которой лежит представление о сетке зацеплений. Приведены аргументы в пользу того, что определяющим фактором в динамике макромолекул является сетка физических связей.

Библиография — 218 ссылок.

Оглавление

I. Введение	283
II. Роль топологических факторов. Модель рептации	284
III. Корреляция между вязкостью и вязкоупругостью	285
IV. Закономерности вязкого течения	287
V. Диффузия макромолекул	289
VI. Релаксация напряжения	291
VII. Релаксация ориентации цепей	294
VIII. Сетка физических связей как динамический фактор	295
IX. О природе узлов физической сетки	295
X. Теоретические подходы, отличные от модели рептации	296
XI. Заключение	298

I. Введение

Конденсированное состояние веществ определяется природой межмолекулярного взаимодействия. Казалось бы — тривиальное утверждение, однако в случае полимеров дело обстоит не так просто. Действительно, если при температурах ниже температуры стеклования свойства высокомолекулярного тела практически не отличаются от свойств низкомолекулярного (последнее может быть хрупким), то в высокотемпературной области их различие весьма существенно. Это обусловлено в первую очередь цепной природой молекул: именно благодаря ей полимерные тела проявляют свойства, позволяющие говорить об их специфическом — высокоэластическом — состоянии; только в полимерных телах возможно создание сетчатых структур; именно в случае полимерных тел важнейшим является такой структурный уровень, как топологический. Таким образом, межмолекулярные взаимодействия в высокомолекулярных соединениях нельзя свести только к наличию более или менее сильных связей энергетической природы. Для понимания и описания свойств полимерных тел необходимо учитывать топологические особенности их строения.

В.И.Иржак. Доктор химических наук, заведующий лабораторией релаксации полимерных матриц ИПХФ РАН.
Телефон: (096)517–1690, e-mail: irzhak@icp.ac.ru
Область научных интересов: кинетика полимеризационных процессов, структура и свойства сетчатых полимеров, релаксационные свойства полимеров и полимерных матриц, физикохимия межфазных явлений в полимерных композитах.

Дата поступления 17 сентября 1999 г.

Для удобства описания полимеров используют представление о физических сетках:¹ считается, что энергетические взаимодействия локализуются в некоторых точках, рассматриваемых как узлы, а топологические аспекты структуры трактуются с помощью терминологии, используемой при описании ковалентных сеток (например, межузловые цепи, хвосты, гель- и золь-фракции и т.д.).^{2,3} Любую полимерную систему можно описать как сетку, узлы которой имеют конечное время жизни. Концентрация узлов зависит от внешних условий: температуры, напряженного состояния, наличия растворителя.

Физические сетки, обычно называемые гелями, представляют собой достаточно хорошо изученные объекты,^{4–7} которые, согласно Флори,⁸ могут быть классифицированы следующим образом: хорошо упорядоченные ламелярные структуры, в том числе гелеобразные мезофазы; ковалентные полимерные сетки, полностью неупорядоченные; полимерные сетки, образованные путем физического агрегирования, преимущественно неупорядоченные, но с областями, где имеется порядок; специфические неупорядоченные структуры.

Как видно, данная классификация включает ковалентные сетчатые полимеры, но не включает несшитые полимеры. Это обусловлено тем, что узлами физических сеток в рассматриваемых случаях являются некоторые микрофазовые структуры. Обычные же линейные или разветвленные полимеры, не содержащие таких структур, хотя и не называются гелями, но в определенном температурном и временном интервалах проявляют свойства гелей, которые выражаются, в частности, в релаксации модуля упругости. Следовательно, если иметь в виду все полимеры, то можно воспользоваться той же классификацией Флори, но дополнить список неупорядоченными полимерными системами с узлами иной, чем микрофазы, природы.

В настоящее время наиболее популярна точка зрения, согласно которой узлами физической сетки являются зацепления, т.е. образования топологической, энтропийной, а не энергетической природы.^{9–13} Однако следует отметить, что и в этом случае обнаруживается зависимость концентрации узлов от температуры, хотя теплота образования узлов достаточно мала — $\sim 9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹⁴).

Промежуточным случаем следует считать полимеры, макромолекулы которых содержат функциональные группы, способные к образованию достаточно сильных энергетических связей (типа водородных), если эти группы распределены по цепи так, что не способны к образованию «зон физических связей».¹⁵ Первая группа физических сеток по классификации Флори не является, по сути, макромолекулярной. Поэтому, если исключить сетчатые полимеры, все полимерные системы, рассматриваемые как физические сетки, могут быть классифицированы следующим образом:

1 — сетки с узлами микрофазного типа с упорядоченной или неупорядоченной структурой;

2 — сетки с узлами, образованными сильными межмолекулярными связями типа водородных;

3 — сетки с узлами энтропийной (топологической) природы.

К первой группе относятся системы, которые обычно рассматривают как физические гели. Вопросам термодинамики таких систем, их фазовой структуре посвящены многочисленные публикации, в том числе обзорного характера.^{4–8, 15} Для таких систем установлена роль энергетического межмолекулярного взаимодействия.

Все остальные полимеры могут быть отнесены ко второй и, главным образом, к третьей группе. Вопрос заключается в том, каков вклад энергетической составляющей межмолекулярного взаимодействия в свойства полимерных систем этих типов.

II. Роль топологических факторов. Модель рептации

Особенностью полимерных систем является наличие высокоэластического состояния, проявляющегося в том, что в определенных временных и температурных интервалах полимерное тело ведет себя как упругое: выше температуры стеклования и ниже температуры текучести на кривых релаксации наблюдается плато высокоэластичности. Величина действительной части модуля упругости в этой области слабо зависит от температуры и времени (частоты измерений) испытания, следовательно, природа плато — энтропийная, а не энергетическая. Заметим, что указанная слабая зависимость относительна, поскольку в области низких температур и высоких частот (малых времен) на плато высокоэластичности накладывается область стеклования. Поэтому бывает трудно установить, связано ли изменение модуля упругости с этим обстоятельством, или в области плато он сам по себе зависит от температуры и времени испытания.

В пользу того, что межмолекулярное взаимодействие, определяющее свойства полимерных систем, имеет энтропийную природу, свидетельствуют зависимости протяженности плато высокоэластичности и вязкости расплавов, а также концентрированных растворов полимеров от их молекулярной массы (ММ).

В основе теорий, обосновывающих указанные зависимости (см., например,^{10, 13, 16–18}), лежат представления об определяющей роли сетки физических (топологических) узлов, а как известно, связность сетки (критические условия появления сетки) зависит от длины связываемых полимерных цепей. Для согласования теоретических предсказаний основных закономерностей диффузии и релаксации в таких системах с экспериментальными данными вводят некоторые уточнения типа «высвобождение препятствий» (constrain release),

«релаксация, или обновление трубки» (tube relaxation, tube renewal).^{19, 20}

В простейшем варианте¹³ модели рептации динамические свойства полимерного расплава описываются теорией Рауза (R), если ММ меньше некоторого критического значения M_c . При этом вязкость η должна быть пропорциональна ММ, коэффициент диффузии D — обратно пропорционален ей, так что произведение ηD от ММ не зависит. Динамика макромолекулы определяется двумя характерными масштабными параметрами: длиной сегмента l и среднеквадратичным радиусом клубка макромолекулы $\langle R^2 \rangle^{1/2}$. Зависимость квадрата смещения центрального звена цепи от времени $g_m(t)$ подчиняется следующим соотношениям:

$$g_m(t) \propto \begin{cases} t & \text{при } g_m < l^2, \\ t^{1/2} & \text{при } l^2 < g_m < \langle R^2 \rangle, \\ t & \text{при } g_m > \langle R^2 \rangle. \end{cases} \quad (1)$$

При $M > M_c$ определяющую роль играет третий масштабный параметр — среднеквадратичный радиус цепи между зацеплениями, или радиус «трубки» $\langle R_c^2 \rangle^{1/2}$. Зависимость вязкости и максимального времени релаксации от ММ должна быть степенной с показателем степени, равным 3. Коэффициент диффузии уменьшается пропорционально квадрату ММ, так что произведение ηD пропорционально ММ. Квадрат смещения центрального звена цепи от времени $g_m(t)$ определяется следующими соотношениями:

$$g_m(t) \propto \begin{cases} t & \text{при } g_m < l^2, \\ t^{1/2} & \text{при } l^2 < g_m < \langle R_c^2 \rangle, \\ t^{1/4} & \text{при } \langle R_c^2 \rangle < g_m < \langle R^2 \rangle, \\ t^{1/2} & \text{при } \langle R^2 \rangle \frac{N}{N_c} > g_m > R^2, \\ t & \text{при } g_m > \langle R^2 \rangle \frac{N}{N_c}. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь N — длина цепи и N_c — длина цепи между зацеплениями.

Предсказания динамики макромолекул с помощью теории рептации были предметом как экспериментальных исследований,^{10, 14–23} так и изучения методами компьютерного моделирования.^{24–38} В последнем случае, как правило, энергетический фактор не принимали во внимание, поскольку считается, что имеет значение только исключенный объем («отталкиваемая» часть потенциала взаимодействия) и непроницаемость цепей. К сожалению, практически нет работ (за исключением исследований^{29–32} по изучению поведения низкомолекулярных цепей типа цепей парафиновых олигомеров), для которых оценена роль «притягивающей» части потенциала взаимодействия. Одним словом, «...гипотеза рептации и основанные на ней модели дают исключительно хорошее качественное описание широкого круга экспериментальных наблюдений, во многих случаях согласие носит количественный характер. ... И если принять ту точку зрения, что для хорошей модели более важным является возможность описания широкого круга явлений, чем требование точного согласия с ограниченным числом наблюдений, то следует признать, что рептационную модель нужно рассматривать как весьма успешную».¹⁹

Доказательством наличия топологических узлов в структуре полимеров считают факт их фиксации при сшивании линейных полимеров.³³ При достаточно высокой степени сшивания общее число узлов, определенное физическими измерениями, превышает число узлов, рассчитанных из условий химического эксперимента, на величину, которая, как полагают, соответствует числу зацеплений (топологических узлов), имевшихся в нешитой системе.²

Этот факт подтвержден экспериментально для ряда полимерных систем,^{2, 39, 40} а также методом компьютерного моделирования.^{41–44} Однако имеются данные (см., например, работу⁴⁵), опровергающие этот факт.

Таким образом, казалось бы, нет оснований подвергать сомнению существование зацеплений как структурных образований, а также их роль в формировании релаксационных свойств полимеров. Однако детальный анализ экспериментальных данных показывает, что такие основания есть.

III. Корреляция между вязкостью и вязкоупругостью

Обычно считают, что характер зависимости вязкости от ММ (излом кривой в области некоторого «критического» значения M_c)⁴⁶ и появление плато высокоэластичности[†] обусловлены одним и тем же фактором: наличием топологических узлов, или зацеплений полимерных цепей.¹⁴ Поэтому естественно было предположить если не равенство, то по крайней мере существование корреляции между параметрами M_c и M_c . Однако уже в 1974 г. Грессли¹⁷ обратил внимание на то, что такая корреляция часто отсутствует, и, более того, величины M_c , найденные по данным измерений вязкости и податливости, не согласуются между собой. Агарони,⁴⁹ проанализировав 70 полимеров, показал, что корреляция между M_c и M_c отсутствует, хотя для небольших групп однотипных полимеров можно обнаружить определенное соответствие.^{50, 51} Вместе с тем следует отметить, что значения как вязкости при концентрациях и ММ полимеров, превышающих критические значения, так и модуля упругости в области плато высокоэластичности зависят от размера полимерного клубка. На это обстоятельство, по-видимому, впервые было обращено внимание в работе⁵², а затем этот факт неоднократно подтверждался.^{48, 53, 54} В работе⁴⁸ показано, что для

[†] На основании представлений классической теории упругости сеток по величине модуля упругости в этой области может быть вычислено значение длины цепи между узлами сетки (M_c).^{9, 47, 48}

многих полимеров значение M_c приблизительно соответствует одному и тому же размеру макромолекулярного клубка: характеристическая вязкость $[\eta]_c$, соответствующая значению M_c различных полимеров, составляет $\sim 13 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$ (проанализировано 26 полимеров). Этот вывод подтвержден данными работы⁵³ (35 полимеров) и статьи⁵⁴ (37 полимеров). В последней показано, что среднеквадратичный радиус клубка критического размера макромолекулы $\langle R_c^2 \rangle^{1/2}$ постоянен и равен $\sim 4 \text{ нм}$ (разброс от 1.3 для полигидроксид-2,6-диметил-1,4-фенилена до 5.9 нм для полидодецилметакрилата).

Яркий пример инвариантности критического размера клубка приведен в работе⁵⁵. Зависимость вязкости жесткоцепного поли-*n*-фенилентерефаламида (персистентная длина $A = 130 \text{ нм}$, $M_c = 1180$) и гибкоцепного нейлона-6,6 ($A = 9.4 \text{ нм}$, $M_c = 5300$) от ММ одинакова, если в качестве аргумента использовать не собственно ММ, а размер полимерного клубка (характеристическую вязкость). В табл. 1 приведены значения характеристической вязкости $[\eta]_c$ различных полимеров. Радиус клубка рассчитывали по формуле Флори–Фокса⁵⁶

$$\langle R_c^2 \rangle^{1/2} = \frac{([\eta]_0 M_c)^{1/3}}{\Phi},$$

где $[\eta]_0$ — характеристическая вязкость θ -клубка, $\Phi = 2.87 \cdot 10^{21}$. Как видно, значения критических радиусов клубка различных полимеров близки между собой.

Антониетти с сотр.⁵⁹ показал, что макромолекулы полистирола с различной топологией (линейные, циклические, звездообразные с разным числом ветвей, и микрогелевые сферы) также имеют одинаковую зависимость вязкости от ММ, если в качестве аргумента использовать размер полимерного клубка. Аналогичный результат получен и для других типов полимеров: жесткоцепных,⁶⁰ жидкокристалли-

Таблица 1. Параметры макромолекулярного клубка при критических условиях.

Полимер	M_c (см. ⁴⁹)	$K_\theta \cdot 10^4$, дл \cdot г $^{-1}$	$[\eta]_c$, дл \cdot г $^{-1}$	ρ , г \cdot мл $^{-1}$	$[\eta]_c \rho$	$\langle R^2 \rangle^{1/2}$, нм
ПЭ	3500 ^a	22.5 ^a	—	0.85 ^a	—	2.67 ^e
ППр	6890	15 ^b	0.125	0.85 ^b	10.6	2.73
ПБ	—	—	—	—	—	4.73 ^e
ПИБ	16020	10 ^b	0.127	0.86 ^b	10.9	3.64
цис-ПБ	5940	17 ^b	0.131	0.92 ^c	12.0	2.64
цис-ПИ	7650	11.9 ^c	0.104	0.906 ^c	9.4	2.66
ПДМС	24500	7.8 ^d	0.122	0.970 ^d	11.0	4.14
ПС	35000	8 ^b	0.150	1.06 ^c	15.9	4.99
ПВА	24540	8.6 ^d	0.134	1.108 ^d	14.5	4.28
ПВХ	6250	12.5 ^b	0.099	1.38 ^c	13.7	2.45
ПАК	—	—	—	—	—	4.44 ^e
ПАМ	—	—	—	—	—	2.47 ^e
ПАН	1330	22.5 ^b	0.082	1.154 ^c	9.5	1.37
ПММА	31530	6.5 ^b	0.115	1.19 ^c	13.7	4.42
ПБМА	60435	2.95 ^c	0.073	1.05 ^c	7.7	4.70
ПГМА	91900	4.3 ^c	0.130	1.007 ^b	13.1	6.57
ПОМА	114000	5.2 ^b	0.062	0.971 ^b	6.0	7.80
ПДДМА	18640 ^a	3.5 ^a	—	0.98 ^a	—	5.89 ^e
ПЭБМА	—	—	—	—	—	3.45 ^e
ПЭО	4410	13 ^c	0.086	1.13 ^b	9.7	2.08
П-ε-КЛ	5020	25.3 ^c	0.179	0.985 ^d	17.6	2.77
ПМА	24100	7.2 ^d	0.112	1.11	12.4	4.80
1,2-ПБ	4110	12.5 ^d	0.080	0.899	7.2	1.98
ПТМО	2530 ^a	23.1 ^a	—	0.98 ^a	—	2.01 ^e
ППО	7750	11.6 ^d	0.102	1.000	10.2	2.98
П-α-МС	40800	7.4 ^c	0.1495	1.04	15.5	5.25
П- <i>n</i> -МС	5010 ^a	6.9 ^a	—	1.04 ^a	—	—
П- <i>m</i> -МС	—	—	—	—	—	4.48 ^e
ПТФЭ	6000 ^b	17.8 ^b	0.14 ^b	—	—	2.69 ^e
	3270 ^a	21.0 ^a	—	1.34 ^a	—	—

Таблица 1. Окончание.

Полимер	M_c (см. ⁴⁹)	$K_\theta \cdot 10^4$, дл·г ⁻¹	$[\eta]_c$, дл·г ⁻¹	ρ , г·мл ⁻¹	$[\eta]_c \rho$	$\langle R^2 \rangle^{1/2}$, нм
ПЭИФ	—	—	—	—	—	1.63 ^e
ПЭТФ	—	—	—	—	—	2.50 ^e
ПДМФ	—	—	—	—	—	1.28 ^e
ПК	3000 ^b	21.4 ^b	0.12 ^b	—	—	1.88 ^e
ПДеМС	4000 ^b	19.6 ^b	0.12 ^b	—	—	2.54 ^e
ПТМА	6000 ^a	19.0 ^a	—	1.02 ^a	—	—
	6000 ^b	19.0 ^b	0.15 ^b	—	—	—
ПДМА	4500 ^b	19.8 ^b	0.13 ^b	—	—	2.53 ^e
ПДеС	4000 ^b	20.2 ^b	0.13 ^b	—	—	2.57 ^e
ПГМС	—	—	—	—	—	2.55 ^e
ПВК	27100 ^a	7.6 ^a	—	1.19 ^a	—	—
ППС	20 000 ^a	6.0 ^a	—	1.04 ^a	—	—
ПВН	14700 ^a	6.5 ^a	—	1.19 ^a	—	—

^a Данные работы ⁵³. ^b Данные работы ⁴⁸. ^c Данные работы ⁵⁷. ^d Данные работы ⁵⁸. ^e Данные работы ⁵⁴.

Примечание. ПЭ — полиэтилен, ППр — полипропилен, ПБ — поли-1-бутен, ПИБ — полиизобутилен, *цис*-ПБ — *цис*-1,4-полибутадиен, *цис*-ПИ — *цис*-1,4-полиизопрен, ПДМС — полидиметилсилоксан, ПС — полистирол, ПВА — поливинилацетат, ПВХ — поливинилхлорид, ПАК — полиакриловая кислота, ПАМ — полиакриламид, ПАН — полиакрилонитрил, ПММА — полиметилметакрилат, ПБМА — поли-*n*-бутилметакрилат, ПГМА — поли-*n*-гексилметакрилат, ПОМА — поли-*n*-октилметакрилат, ПДДМА — полидодецилметакрилат, ПЭБМА — поли-2-этилбутилметакрилат, ПЭО — полиэтиленоксид, П-ε-КЛ — поли-ε-капролактамы, ПМА — полиметилакрилат, 1,2-ПБ — 1,2-полибутадиен, ПТМО — политетраметиленоксид, ППО — полипропиленоксид, П-α-МС — поли-α-метилстирол, П-*n*-МС — поли-*n*-метилстирол, П-*m*-МС — поли-*m*-метилстирол, ПТФЭ — политетрафторэтилен, ПЭИФ — полиэтиленизофталат, ПЭТФ — полиэтилентерефталат, ПДМФ — поли-2,6-диметил-1,4-фенилен, ПК — поликарбонат бисфенола А, ПДеМС — полидекаметиленисукцинат, ПТМА — политетраметиленадипинат, ПДМА — полидекаметиленадипинат, ПДеС — полидекаметиленисебадинат, ПГМС — полигексаметиленсебадинат, ПВК — поливинилкарбазол, ППС — полипропиленсульфид, ПВН — поли-2-винилнафталат.

ческих,⁶¹ гребнеобразных⁶² и разветвленных.^{63, 64} Используя характеристическую вязкость, можно унифицировать данные по вязкости различных полимерных систем в широком интервале концентраций.⁶⁵

Такую общность в поведении столь различных по своей природе и топологическому типу макромолекул (включая частосшитые глобулы) обычно трактуют с чисто геометрических позиций: зацепления могут возникнуть только в том случае, если клубки перекрываются, т.е. суммарный объем клубков (произведение концентрации клубков на объем клубка макромолекулы) больше объема системы. Критериальные соотношения, предлагаемые различными авторами,^{49, 52–54, 66, 67} отличаются несущественными деталями. Однако то, что плотные глобулы⁵⁹ и жесткие стержни⁶⁰ подчиняются той же закономерности, дает основание сомневаться в справедливости топологического подхода.

В работах^{13, 49, 54, 57, 68} проведен анализ экспериментальных данных по корреляции модуля упругости G_e в области плато высокоэластичности с молекулярными характеристиками блочного полимера. Отмечено постоянство значения эффективного объема цепи сетки зацеплений ($[\eta]_0$)^{*} независимо от величины M_e , определяющей природой (жесткостью) полимерной цепи (табл. 2). Однако произведение $[\eta]_0 \rho$ имеет несколько меньшее значение (в среднем для изученных полимеров ~ 8 см³·г⁻¹) по сравнению с величиной, полученной на основе вискозиметрических измерений (13 см³·г⁻¹). Такой результат, на первый взгляд, не противоречит простой сеточной модели, в соответствии с которой выполняется соотношение

$$M_e = 2 M_c.$$

Однако заметим, что те же закономерности выполняются в случае как жестких стержней,⁶⁰ так и плотных частосшитых глобул,⁵⁹ а также латексных дисперсий,⁶⁹ а именно, при определенных концентрациях полимера и/или ММ полимерные системы проявляют свойство вязкоупругости. Очевидно,

* Поскольку речь идет о блочных полимерах, клубок имеет θ -размеры.

Таблица 2. Характеристики цепей сетки зацеплений.

Полимер	M_e	$[\eta]_0$, см ³ ·г ⁻¹	$[\eta]_0 \rho$
ПЭ	828 ^a	6.47	5.1
ПЭО	1624 ^a	5.24	5.6
ППр	4623 ^a	10.20	8.0
ПММА	10013 ^a	6.50	7.4
ПС	13309 ^a	9.23	8.9
ПДМС	12293 ^a	8.60	7.7
<i>цис-транс</i> -ПБ	2300 ^b	9.8	—
<i>цис-транс</i> -ПИ	3900 ^b	9.9	—
ПЭБ	5500 ^b	9.6	—
ППБ	8000 ^b	9.8	—
ПББ	10800 ^b	10.2	—
ПИПБ	8000 ^b	9.8	—
ПИББ	1080 ^b	10.2	—
<i>цис</i> -ПБ	3500 ^b	10.1	9.3
<i>цис</i> -ПИ	4500 ^b	8.7	7.9
ПМБ	4400 ^b	10.5	—
ПП	3600 ^b	10.0	—
СКС-25	3450 ^b	10.4	—
БПК	2400 ^b	10.1	—
ЭПК	2100 ^b	8.9	—
СКФ-260	6200 ^b	8.7	—
СКФ-260 МП	10500 ^b	6.15	—
ППО	4500 ^b	7.8	7.8
ПТМО	2000 ^b	10.3	10.1
ПИБ	8000 ^b	10.2	8.8

^a Данные работы ⁵⁷. ^b Данные работы ⁶⁸.

Примечание. ПЭБ — полиэтилбутадиен, ППБ — полипропилбутадиен, ПББ — полибутилбутадиен, ПИПБ — полиизопропилбутадиен, ПИББ — полиизобутилбутадиен, ПМБ — полидиметилбутадиен, ПП — полипропилен, БПК — бутадиенпропиленовый каучук, ЭПК — этиленпропиленовый каучук; СКС-25, СКФ-260 СКФ-260 МП — марки каучуков, ПТМО — политетраметиленоксид.

наличие упругих свойств обусловлено трехмерной сетчатой структурой, появившейся вследствие межмолекулярного взаимодействия, имеющего, по всей видимости, энергетическую природу.^{61, 70} Полагают,⁶² что вязкоупругие свойства гребнеобразных полимеров также определяются межмолекулярным взаимодействием, осуществляющимся боковыми группами.

IV. Закономерности вязкого течения

Считают, что сильные зависимости вязкости от ММ ($M > M_c$) и концентрации полимера (показатели степени 3.4 и ~ 5 соответственно) обусловлены образованием межцепных топологических узлов — зацеплений (см., например, работы^{9, 10, 12–14, 16–19, 46, 71}). Зацепления появляются в концентрационной области, где осуществляется проникновение клубков полимера друг в друга, вследствие чего реализуется кооперативное течение полимерных цепей. Полагают,^{10, 12, 13} что в рамках модели рептации при таком течении поступательная диффузия полимерных цепей ограничивается «трубкой», т.е. принимает существенно анизотропный характер.

При изучении зависимости вязкости полимерного раствора от концентрации и ММ полимера важное значение имеет характер изменения размеров макромолекулярного клубка при концентрировании раствора. Зависимость размеров макромолекулярного клубка от концентрации полимера в области полуразбавленных и концентрированных растворов изучали как теоретически,^{10, 13, 72, 73} так и экспериментально.^{74–76} Флори⁷⁷ первый обратил внимание на то, что при переходе от разбавленного к концентрированному раствору клубок меняет свои размеры. Если в изолированном состоянии (в разбавленном растворе) конформация макромолекул определяется конкуренцией двух факторов: эффектом исключенного объема и энергетикой взаимодействия звеньев цепи со средой (в атермическом растворе, где энергия межмолекулярного взаимодействия роли не играет, клубок набухает вследствие эффекта исключенного объема), то, согласно Флори, в блоке клубок должен иметь θ -размеры.

Эдвардс с соавт.^{13, 73} предложил теорию, в основе которой лежит идея экранирования энергии отталкивания звеньев одной и той же цепи звеньями соседних цепей. При таком экранировании эффект исключенного объема оказывается нейтрализованным: как и в случае разбавленных растворов энергия отталкивания звеньев одной и той же цепи компенсируется энергией их притяжения за счет взаимодействия со звеньями соседних цепей. При этом основную роль играет энтропийный фактор, природу которого на простом примере доходчиво пояснил Де Жен.¹⁰ Энтропийная природа данного фактора проявляется в том, что температура влияет на размеры θ -клубка в расплаве в существенно меньшей степени, чем в разбавленном растворе.⁷⁸

По той же причине концентрационные зависимости коэффициента набухания, представленные на рис. 1, имеют два участка: на первом вид кривой в существенной степени зависит от природы растворителя — кривая может быть как монотонной, так и иметь экстремумы (область разбавленных растворов); на втором участке вид кривой одинаков для растворителей любого типа.

Изменение размеров макромолекулярного клубка от концентрации полимерного раствора описывается степенными зависимостями, например:¹³

$$\frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle_\theta} - 1 \propto c^{1/2} \text{ или } R_g = R_g^0 \left(\frac{c}{c^*} \right)^{\frac{2\nu-1}{2(1-3\nu)}},$$

где R_g — гидродинамический радиус полимерного клубка, c^* — критическая концентрация (граница между разбавленным и полуразбавленным растворами), ν — показатель степени в соотношении

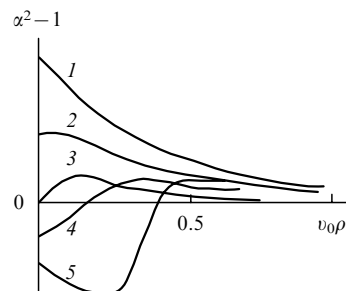


Рис. 1. Зависимость коэффициента набухания α от концентрации сегментов полимера ρ в растворе при разных температурах (качестве растворителя).⁷²

$(1 - \theta/T)N$: 1 — > 0.75 , 2 — 0.75 , 3 — 0 ; $|1 - \theta/T|N$: 4 — < 0.75 , 5 — > 0.75 . v_0 — объем сегмента; θ — температура Флори, N — длина цепи.

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} \propto M^\nu,$$

где M — молекулярная масса полимера.

Экспериментальные данные обычно также представляют в виде степенных зависимостей.^{74, 79}

Следует отметить, что приведенные зависимости носят оценочный характер. Как сказано в монографии¹³, «скейлинговая аргументация дает только качественную картину зависимости от основных параметров» (стр.185).

Искомую зависимость размера макромолекулярного клубка от концентрации полимера можно получить, анализируя компьютерные модели.^{79–81} Как правило, в этих моделях учитывают (принимают в расчет) только фактор исключенного объема, т.е. «отталкивательную» часть потенциала взаимодействия. Это означает, что методами компьютерного моделирования изучают атермические системы.

Результаты такого моделирования показывают,^{79, 80–82} что во всем интервале концентраций выполняется простое соотношение (рис. 2,a)

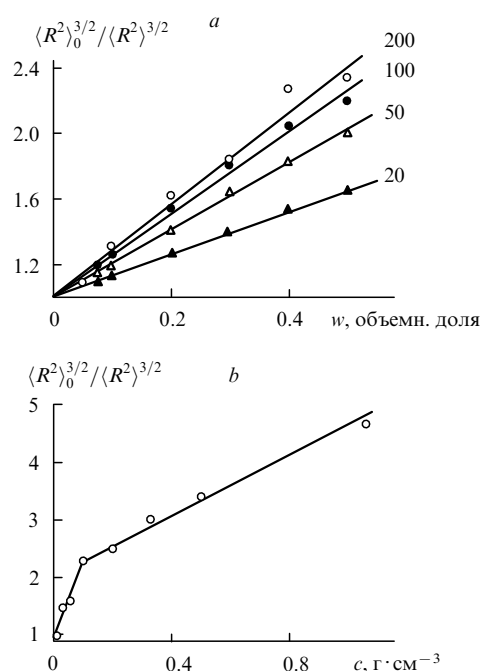


Рис. 2. Зависимость размеров полимерного клубка от концентрации полимера в координатах уравнения (3).

a — данные компьютерного моделирования,⁸¹ числа у прямых — длина цепи; b — система ПС–сероуглерод.⁷⁴

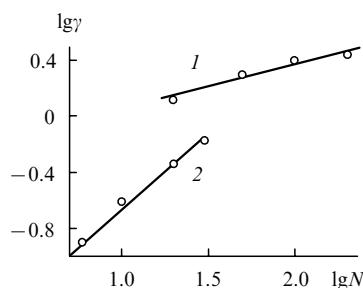


Рис. 3. Зависимость коэффициента γ из уравнения (3) от длины цепи по данным работы ⁷⁹ (1) и работы ⁸¹ (2).

$$\frac{V_c}{V_0} = \frac{1}{1 + \gamma c}, \quad (3)$$

где V_c и V_0 — объемы клубка при концентрации c и в предельно разбавленном растворе соответственно, γ — коэффициент.

Коэффициент γ зависит от длины цепи N (рис. 3)

$$\gamma = N^a,$$

причем показатель a равен 1, если цепи короткие и $a \simeq 0.34$, если цепи длинные. Качественно такой характер зависимости можно объяснить соотношением между размерами клубка и контурной длиной цепи: линейная зависимость в первом случае и степенная с показателем степени 1/2 во втором.

Справедливость соотношения (3) иллюстрируется экспериментами по влиянию «загущения» (повышения концентрации) полимерного раствора на диффузию полимерных клубков,⁸³ вязкость^{2,84,85} и характеристическую вязкость полимера.^{86–90} Соответствующий анализ экспериментальных данных выполнен в работе⁸².

В работе⁸³ на основании сопоставления изменения коэффициентов диффузии жесткой сферы (растворитель — хлороформ) и клубка высокомолекулярного ПС (растворитель — толуол) при концентрировании растворов в интервале концентраций ПММА от 0 до 5% сделан вывод о зависимости размеров клубка макромолекулы ПС от концентрации «загустителя». Поскольку молекулярные массы ПС и ПММА велики (первого — от $1.26 \cdot 10^6$ до $15 \cdot 10^6$, второго — от $1.01 \cdot 10^5$ до $4.45 \cdot 10^5$), то растворы с указанным интервалом концентраций относятся если не к концентрированным, то по крайней мере к полуразбавленным, для которых энтропийный фактор является определяющим.

В экспериментах⁸⁶ по измерению характеристической вязкости ПС (ММ = $3.5 \cdot 10^6$) в смеси бромформа с «загустителем», в качестве которого использовали ПС с ММ = $0.46 \cdot 10^5$ или ПС с ММ = $1.1 \cdot 10^6$, интервал «заполнения» объема системы (параметр $[\eta]c$) перекрыт почти в 10 раз, что, несомненно, свидетельствует о переходе в область концентрированных растворов.

Результаты изучения изменения размеров клубка в зависимости от концентрации полимеров, полученные методом рассеяния нейтронов (рис. 2, б),⁷⁴ не описываются соотношением (3). Возможно, что в данной системе излом прямой соответствует критической концентрации перехода от разбавленного раствора к полуразбавленному, т.е. на начальном участке решающую роль играет энергетический фактор. В качестве растворителя в работе⁷⁴ использовали сероуглерод, являющийся хорошим растворителем. Точные данные о характеристической вязкости ПС в этом растворителе отсутствуют, однако ее можно оценить по уравнению Марка–Куна

$$[\eta] = KM^a;$$

если принять $K = 1 \cdot 10^{-4}$ дл·г⁻¹ и a , равным 0.72,⁵⁸ то получим $[\eta] = 0.44$ дл·г⁻¹, а величину критической концентрации ~ 0.02 г·мл⁻¹. Эти значения, конечно, меньше, чем значение характеристической вязкости, соответствующей точке перегиба на графике, но по порядку величины они близки.

Возможно также, что определенную роль в отмеченном несоответствии играют какие-то дополнительные факторы, например предыстория образца.⁹¹

Таким образом, анализ экспериментальных данных и результатов компьютерного моделирования позволяет сделать вывод о том, что формулу (3) можно использовать для описания концентрационной зависимости размеров клубка в области полуразбавленных и концентрированных растворов полимеров.

Отметим, что соотношение (3) является следствием зависимости, установленной для слабоконцентрированных растворов,^{84,85}

$$V_c = V_0(1 - \gamma[\eta]c + \dots). \quad (4)$$

Для низких концентраций полимера

$$V_c - V_0 = -kV_0^2c, \quad (5)$$

так как

$$[\eta] \propto V_0.$$

Если допустить, что последнее выражение справедливо при конечных значениях концентрации c , то уравнение (5) можно представить в форме дифференциального уравнения

$$dV = -kV^2dc, \quad (6)$$

после интегрирования которого получим уравнение (3). Как видно, коэффициент

$$\gamma = kV_0$$

является функцией ММ.

То обстоятельство, что определяющей величиной в формуле (3) служит произведение $[\eta]c$, означает фактически выполнение скейлинговых соотношений,^{10,13} т.е. имеет место зависимость размера макромолекулярного клубка от безразмерного параметра c/c^* .

Уравнение (6) справедливо во всем диапазоне изменения концентраций как для разбавленных, так и для концентрированных растворов полимеров (разная величина k , см. рис. 2, б). Это означает, что полимерный раствор при любой концентрации проявляет себя как непрерывная среда по отношению к макромолекулярному клубку и что нет принципиальной разницы между растворителем и полимерным раствором: различие чисто количественное, обусловленное иными энергетическим взаимодействием полимерная цепь — среда и величиной вязкости, что подтверждается экспериментами по диффузии.⁸³

Но это может также означать, что и при течении полимерного раствора и/или расплава макромолекулярные клубки ведут себя автономно: взаимодействия типа зацеплений не оказывают влияния на вязкость. Иными словами, уравнение (3) справедливо во всей области концентраций полимеров (вплоть до расплава).

Эта гипотеза была положена в основу анализа зависимости вязкости от концентрации и ММ полимера.^{2,92–95} Оказалось, что все полимеры в некотором концентрационном интервале, величина которого зависит от температуры стеклования системы, подчиняются следующему закону:

$$\ln \eta_{\text{rel}} = K^{-1} \ln[1 + K[\eta]_c(c - c^*)], \quad (7)$$

где $\eta_{\text{rel}} = \eta/\eta_c$ (η_c — вязкость полимерного раствора в критической точке), $[\eta]_c$ — характеристическая вязкость полимера в критической точке, $K = 0.125$ для всех изученных полимеров.

В качестве примера на рис. 4 приведены данные по вязкости растворов полидиметилсилоксана в силоксановом

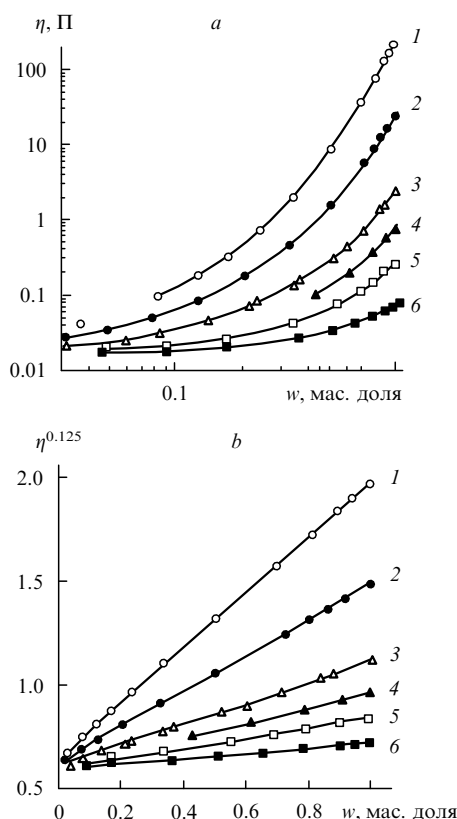


Рис. 4. Зависимость вязкости полидиметилсилоксана от его ММ и концентрации в силоксановом олигомере с длиной цепи, равной 5, в логарифмических координатах (а) и в координатах уравнения (7) (b).⁹⁶ $M_w \cdot 10^{-3}$: 1 — 490, 2 — 152, 3 — 88, 4 — 36, 5 — 11.2, 6 — 2.9.

пентамере.⁹⁶ Как видно, спрямление кривых в координатах уравнения (7) достигается во всем интервале концентраций и ММ, причем тангенс угла наклона прямой (произведение $K[\eta]_c$) зависит от ММ в соответствии с уравнением Марка–Куна. Показатель a в этом случае равен 0.54, что несколько больше, чем в θ -условиях, но меньше, чем в атермическом растворе. К аналогичным выводам пришли авторы исследований^{89, 94}. Соответствующие данные приведены в табл. 3.

Согласно данным работы⁹⁶ значение M_c для блочного полимера равно 27 000 (30 000 по данным работы⁴⁸). Однако на зависимости вязкости от ММ в координатах уравнения (7) излома нет (рис. 5, а). Естественно, при более низких концентрациях полимера излома на такой зависимости тем более не будет.

Можно предположить, что полученные результаты обусловлены тем, что полисилоксановые фракции имели широкое

Таблица 3. Параметры уравнения Марка–Куна для критической точки.⁹⁴

Полимер	$K \cdot 10^4$, дл. г ⁻¹	a	Ссылки ^c
ПДМС	5.8	0.54	96
ПИБ ^a	9.7	0.50	97
ПИБ ^b	—	0.53	98
ПВА	2.95	0.56	99
ПВХ	3.2	0.66	100
П- α -МС	—	0.4	101

^a Растворитель — ксилол. ^b Растворитель — четыреххлористый углерод. ^c Приведены ссылки на работы, данные которых использованы при расчете параметров уравнения Марка–Куна.

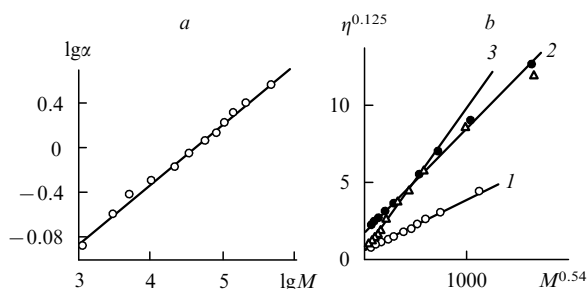


Рис. 5. Зависимость параметров уравнения (7) от ММ полидиметилсилоксана⁹⁶ (а) и блочных полидиметилсилоксана⁹⁶ (1), ПЭ⁵⁹ (2) и полибутадиена¹⁰² (3) (b).

α — тангенс угла наклона прямых на рис. 4, b.

молекулярно-массовое распределение ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2$). Однако данные по вязкости ПС⁵⁹ с весьма узким молекулярно-массовым распределением ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1.1$) и полибутадиенов¹⁰² также с узким молекулярно-массовым распределением в очень широком интервале ММ (от 10^3 до 10^7) свидетельствуют о сохранении закономерности (рис. 5, b). Линейный закон оказывается справедливым вплоть до ММ порядка 10^6 . Отклонение от линейной зависимости для образцов с большими значениями ММ может быть связано с их большей полидисперсностью. Следует отметить, что в двойных логарифмических координатах наблюдается аналогичное отклонение от линейной зависимости.

Вывод об автономности макромолекулярных клубков в концентрированных растворах подтвержден данными о связи вязкости раствора и наибольшего времени релаксации (τ), определенного по значению критического градиента скорости при продольном течении раствора между двумя соосными капиллярами.⁸⁷ Показано, что в широком интервале концентраций полимера выполняется соотношение

$$\tau = A \frac{M[\eta]\eta_0}{RT},$$

где A — коэффициент, η_0 — вязкость растворителя. В данном уравнении, справедливом для разбавленных растворов,⁵⁶ роль вязкости растворителя играет вязкость раствора.

Приведенные выше результаты позволяют заключить, что критические условия, при которых наблюдается излом на кривой зависимости вязкости от ММ и концентрации полимера, не связаны с переходом от индивидуального течения клубков к кооперативному. Этот артефакт обусловлен представлением в логарифмических координатах суммы двух величин (см. уравнение (7)).

По-видимому, рептационный характер перемещения цепей при течении полимерных растворов проявляется при значительно более высоких, чем критические, значениях ММ и концентрациях полимеров. Так, высказано предположение,¹³ что чистая рептация проявляет себя в области молекулярных масс порядка $800 M_c$, т.е. величинах порядка десятков миллионов.

V. Диффузия макромолекул

Вопросы поступательной диффузии полимеров рассмотрены в обзоре²⁰. В экспериментах критерием перехода от R-динамики к рептационной служит зависимость коэффициента диффузии от молекулярной массы цепи: линейная в R-модели и квадратичная в рептационной модели. Для получения количественных данных использовали разнообразные методы (от метода меченых атомов до ЯМР) и разные полимеры (ПС, ПЭ, ПДМС и т.д.). Грин,²⁰ проанализировав экспериментальные результаты по диффузии полимеров в блоке, а также в смесях, отметил, что коэффициент

диффузии зависит от состава смеси, причем часто зависимость немонотонная.

Во многих случаях выполняется зависимость, характерная для рептационного механизма:

$$D \propto M^{-a},$$

где $a = 2$. Однако следует подчеркнуть, что на приведенных в работе²⁰ графиках (по крайней мере, в случае расплавов ПЭ) все точки ложатся на одну прямую — как для $MM > M_c$, так и для $MM < M_c$. Вместе с тем автор указывает на довольно многочисленные данные, когда для полимеров с MM , существенно больших M_c , показатель степени a заметно меньше двух (например, для ПДМС¹⁰³). В случае полиизопрена,²⁰ наоборот, этот показатель близок к 3, а в 60%-ном растворе ПС в дибутилфталате¹⁰⁴ $a = 2.6 \pm 0.2$. Сравнительное изучение зависимости вязкости и диффузии гидрогенизированного полибутадиена было выполнено в работе¹⁰⁵. Авторы показали, что для MM , много больших M_c ($MM > 9 M_c$), справедливо соотношение

$$(D\eta)_{\text{rep}} = (D\eta)_R \left(\frac{M}{M_c} \right),$$

где индексы rep и R означают рептационную модель и модель Роуза соответственно.

Аналогичные результаты получены для ПС и гидрогенизированного полиизопрена. Диффузию предложено описывать в общем виде, используя выражение

$$D\eta = (D\eta)_{\text{rep}} + (D\eta)_R = (D\eta)_R \left[1 + \left(\frac{M}{M^*} \right)^d \right],$$

где $M^* = (9.5 \pm 1.1)M_c$, $d = 1.5 \pm 0.1$.

Для описания зависимости коэффициента диффузии от MM и концентрации полимера используют и более сложные выражения, в частности «растянутую» экспоненту:^{106, 107}

$$D \propto \exp(-kM^b),$$

причем $b = 1$ в случае низких и $b < 1$ в случае высоких MM . Такой характер зависимости связывают¹⁰⁸ с законом Кольрауша – Вильямса – Уоттса.¹⁰⁹ Это выражение эмпирическое, однако его используют, так как степенные зависимости плохо описывают экспериментальные данные. Действительно, результаты работы¹¹⁰ указывают на то, что зависимость коэффициента диффузии ПДМС (MM от 118 000 до 716 000) от MM скорее экспоненциальная, чем степенная. Отмечена тенденция к переходу трансляционной диффузии в рептационный режим, однако вследствие ограниченности по времени (~ 1 с, использовали метод ЯМР в градиентном поле) режима рептации достичь не удалось.¹¹⁰

Экспериментальное исследование диффузии в разбавленных и полуразбавленных полимерных растворах проводили различными методами, в частности методами ЯМР в градиентном поле,^{22, 29, 111, 112} динамического светорассеяния,¹¹³ нейтронного спин-эхо.^{23, 114}

Зависимость динамических (в том числе и диффузионных) характеристик макромолекул от концентрации раствора определяется характеристическим параметром ξ — корреляционной длиной исключенного объема.^{10, 13} Зависимость этого параметра от концентрации, например, для полуразбавленного раствора следующая:

$$\xi \propto c^{-v/(3v-1)} \propto c^{-3/4}.$$

С учетом этой формулы коэффициент диффузии полимерной цепи в области концентраций, соответствующих полуразбавленным растворам, будет

$$D \propto N^{-2} c^{-1.75}.$$

Результаты экспериментов, как сказано выше, скорее указывают на экспоненциальную функцию.^{106, 107, 115} Так,

согласно данным работы¹¹⁵, в зависимости от природы растворителя и полимера значение показателя v в «растянутой» экспоненте варьирует от 0.42 до 2.21. Кроме того, v зависит от MM

$$v \propto M^{-0.25}$$

(проанализировано более 40 систем).

Справедливость той или иной модели подтверждается результатами компьютерного моделирования динамики полимеров,^{116, 117} методами молекулярной динамики^{30, 32} и Монте-Карло.^{118–124}

Несмотря на некоторую искусственность методов Монте-Карло часто используют при изучении физических свойств полимеров,³¹ и именно этим способом получена основная информация о динамике макромолекул. Поскольку изучение плотных (блочных) систем компьютерными методами представляет собой весьма трудную задачу, существенным оказывается фактор концентрации: основные результаты получены для систем, в которых концентрация полимера не превышает 50%.

При использовании метода Монте-Карло главное внимание уделяется изучению зависимости коэффициента диффузии цепи от концентрации и MM .¹¹⁸ Выявлены следующие тенденции:

с увеличением концентрации показатель a в зависимости максимального времени релаксации τ от MM

$$\tau \propto N^a$$

меняется от 2 до 3, что соответствует смене режима перемещения цепей — от R -режима к рептационному;

при низких концентрациях зависимость смещения центра тяжести макромолекулы от времени подчиняется соотношению

$$g_m \propto t^{0.54};$$

с ростом концентрации показатель степени стремится к 0.50, что связано с обсуждавшимся выше явлением сжатия полимерного клубка до θ -размеров;

квадрат смещения внутреннего мономерного звена в некотором интервале времени зависит от текущего времени (t)

$$g_m \propto t^{0.3},$$

что интерпретируется как проявление рептационного механизма, при котором показатель степени должен быть равен 0.25.

Следует отметить, что распространение полученных результатов на область концентраций полимеров, близких к 100%, приводит к парадоксальному выводу о том, что зависимости коэффициента диффузии и максимального времени релаксации от MM становятся более сильными, чем это предсказывает рептационная модель: показатели степеней возрастают до 2.4 и 3.6 соответственно.¹²⁰ Более того, ограничение латерального смещения выделенной цепи удалось обнаружить только в случае «замороженного» окружения. Если в плотной системе все цепи подвижны в равной степени, эффект «трубки», выражающийся в анизотропии движения выделенной цепи, не проявляется.

Вместе с тем анализ зависимостей коэффициента диффузии D и максимального времени релаксации τ , приведенных в работах^{81, 119}, показывает, что во всем интервале исследованных концентраций для всех длин цепей реализуется линейная связь между τ и D^{-1} , причем для всех длин цепей, кроме 20 (т.е. 50, 80, 100, 200), удалось найти единую зависимость (рис. 6,а)

$$\frac{\tau}{N^2} = \frac{2.6 + 0.027}{D(R^2)^{1/2}}.$$

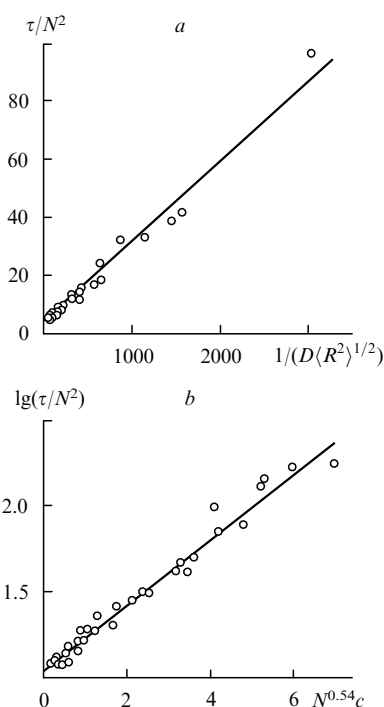


Рис. 6. Зависимость минимального времени R-релаксации τ/N^2 от размера макромолекулы.^{81, 119}
 а — в координатах уравнения Стокса, b — концентрационная зависимость.

Эта формула, по существу, выражает закон Стокса, где в качестве вязкости выступает минимальное время R-релаксации τ/N^2 , а концентрация учитывается неявным образом величинами τ и $\langle R^2 \rangle$. При этом минимальное время релаксации⁸ не должно зависеть от концентрации и ММ полимера вследствие эффекта гидродинамического экранирования.¹³ Однако, как видно из данных, представленных на рис. 6, b, такая зависимость просматривается: минимальное время релаксации функционально связано с длиной цепи и концентрацией в растворе полимера. Подчеркнем, что наблюдаемые закономерности линейны в соответствующих координатах, на них нет изломов, которые могли бы свидетельствовать о переходе от R-режима релаксации к рептационному режиму. Следовательно, как и в случае максимальной вязкости, кооперативность не проявляет себя в медленных процессах диффузии макромолекул.

VI. Релаксация напряжения

На кривых релаксации напряжения линейных полимеров с узким молекулярно-массовым распределением можно выделить несколько участков, соответствующих различным состояниям системы:^{57, 125} стеклообразному, переходному, состоянию высокоэластичности (плато высокоэластичности) и конечному (см., например, рис. 7, a). Как видно, в стеклообразном и переходном состояниях ММ полимера на форму кривых релаксации не влияет, такое влияние проявляется только в конце плато высокоэластичности — в терминальной зоне. Этот факт хорошо известен. В области плато модуль высокоэластичности меняется довольно слабо. Значительное падение модуля (на 90% и более) происходит в терминальной зоне, и кинетика его уменьшения строго подчиняется экспоненциальному закону.

§ Эта величина соответствует коэффициенту трения бусинки R-цепи. Согласно R-модели полимерная цепь представляет собой систему бусинок (элементов трения), соединенных упругими элементами.

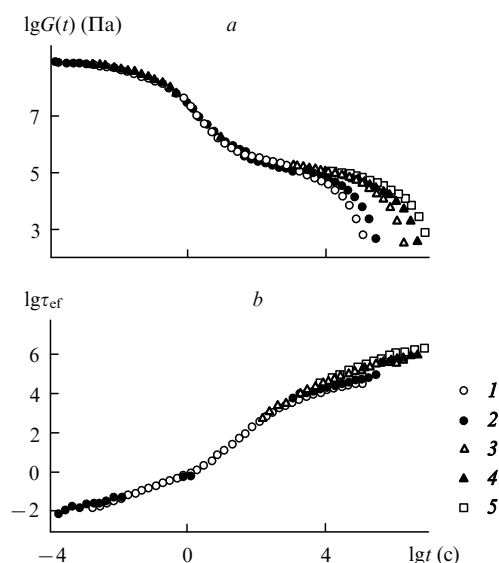


Рис. 7. Кривые релаксации напряжения ПС с узким молекулярно-массовым распределением.¹²⁶
 а — модуль упругости, b — эффективное время релаксации.
 $M \cdot 10^{-3}$: 1 — 80, 2 — 125, 3 — 193, 4 — 239, 5 — 267.

Все участки, соответствующие перечисленным выше областям, ясно видны на кривых зависимости эффективного времени релаксации τ_{ef} от текущего времени (рис. 7, b)¹²⁶

$$\tau_{\text{ef}} = - \left(\frac{d \ln G(t)}{dt} \right)^{-1}. \quad (8)$$

На участке переходного состояния время релаксации примерно пропорционально корню квадратному от времени, на участке плато высокоэластичности такая зависимость почти линейная (показатель степени чуть больше 1), затем в области, где начинает сказываться влияние ММ, зависимость ослабевает и, наконец, время релаксации перестает меняться со временем, т.е. $\tau_{\text{ef}} = \tau_{\text{max}}$.

Данные других авторов^{127–129} подтверждают отмеченные закономерности изменения релаксации напряжения. Максимальное время релаксации зависит от ММ (рис. 8)

$$\tau_{\text{max}} \propto M^4.$$

Однако указанный закон не всегда удается выявить. Действительно, как видно из приведенных данных, с одной стороны, если интервал ММ не слишком велик, то закономерность может исказиться. С другой стороны, релаксационные измерения полимеров в широком интервале ММ обычно проводят при сильно различающихся температурах и, используя принцип температурно-временной суперпозиции, сводят к некоторой выбранной температуре. Небольшие неточности при таком сведении могут приводить к ошибкам (см. рис. 8). Анализ всего массива данных свидетельствует о выполнении именно указанного выше закона.

Подчеркнем, что приведенные на рис. 7 и 8 данные относятся к полимерам с узким молекулярно-массовым распределением, поэтому отмеченные особенности релаксации напряжения характеризуются зависимостью именно от длины цепи.

Считается, что релаксация относительно коротких цепей хорошо описывается R-моделью, а достаточно длинных — моделью Дои — Эдвардса (DE). При этом области R-релаксации соответствует небольшой участок переходной зоны, примыкающий к плато высокоэластичности и характеризующийся степенной зависимостью времени релаксации от текущего времени с показателем степени 1/2.¹³ Однако детальный

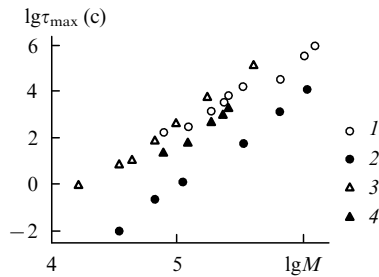


Рис. 8. Зависимость максимального времени релаксации от ММ полиэтилена по данным работы ¹²⁷ (1), работы ¹²⁸ (2), работы ¹²⁹ (3), работы ¹²⁶ (4). Приведенная температура, °C: 1, 4 — 129, 2 — 160, 3 — 127.5.

анализ ¹³⁰ формы кривых релаксации, соответствующих R- и DE-моделям, показал (рис. 9,10), что на зависимости релаксации модуля упругости от времени

$$\frac{G(t)}{G(0)} = \frac{1}{n} \sum_{p=1}^n \exp\left(-\frac{p^2 t}{\tau_{\max}}\right), \quad (9)$$

где

$$G(0) = \frac{6n}{\pi^2 \tau_{\max}} \left(\int_0^{\infty} G(t) dt \right)^{-1} \quad (10)$$

(τ_{\max} — максимальное время релаксации, n — длина R-цепи), можно выделить три участка (в логарифмических координатах):

линейный участок, для интервала относительной релаксации $\sim 0.9 < G(t)/G(0) < 1$ и $t/\tau_0 \leq 1$ (τ_0 — минимальное время R-релаксации);

участок степенной зависимости с показателем степени 1/2 для интервала $0.1 < G(t)/G(0) < 0.9$ (левый предел может быть и меньше в зависимости от длины цепи)

$$\frac{G(t)}{G(0)} \propto \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{-1/2},$$

этот интервал релаксации соответствует времени t изменения времени релаксации от минимального до максимального значения;

участок экспоненциального спада релаксационного модуля

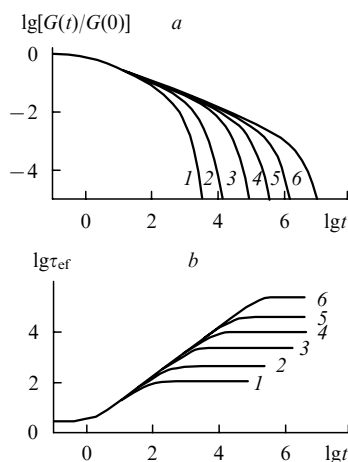


Рис. 9. Кривые релаксации напряжения (a) и временная зависимость эффективного времени R-релаксации (b) согласно уравнениям (8)–(10). Длина цепи: 1 — 11, 2 — 21, 3 — 51, 4 — 101, 5 — 201, 6 — 501.

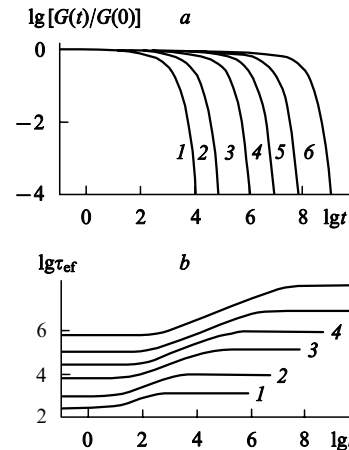


Рис. 10. Кривые релаксации напряжения (a) и временная зависимость эффективного времени DE-релаксации (b) согласно уравнениям (8), (11), (12). Длина цепи: 1 — 11, 2 — 21, 3 — 51, 4 — 101, 5 — 201, 6 — 501.

$$\frac{G(t)}{G(0)} \cong \frac{1}{n} e^{-t/\tau},$$

этому участку кривой соответствует область, для которой модуль упругости составляет доли процента от начального значения, а время — больше максимального времени релаксации: $t/\tau_{\max} > 1$.

Характерно, что каждый из участков кривой релаксации независимо от времени относится к строго определенному интервалу значений степени релаксации $G(t)/G(0)$. Так, критерием R-релаксации может служить реализация степенного закона с показателем степени 1/2 в области степеней релаксации 0.8–0.1. Область, соответствующая такой зависимости, тем протяженнее, чем выше ММ полимера, что также присуще именно R-модели.

Характерным является вид временной зависимости эффективного времени R-релаксации, а именно, в широкой области (как раз там, где модуль упругости спадает пропорционально корню квадратному из времени) τ_{ef} оказывается пропорциональным времени (см. рис. 9, b). В соответствии с R-моделью

$$\tau_{\max} \propto M^2.$$

Согласно DE-модели изменение релаксационного модуля во времени, подчиняющееся соотношению

$$\frac{G(t)}{G(0)} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{p=1,3,\dots}^n p^{-2} \exp\left(-\frac{p^2 t}{\tau}\right), \quad (11)$$

$$G(0) = \frac{12}{\pi^2 \tau} \left(\int_0^{\infty} G(t) dt \right)^{-1}, \quad (12)$$

характеризуется тем, что область плато высокоэластичности простирается существенно дальше, чем в R-модели (рис. 10). При этом падение модуля в области плато незначительно (см. рис. 10, a). Плато плавно переходит в экспоненциальный спад, причем интервал перехода достаточно узок, а его положение на временной шкале зависит от ММ.

Временная зависимость эффективного времени DE-релаксации также имеет характерные особенности (рис. 10, b). Если в R-модели минимальное значение τ_{ef} не зависит от ММ, а максимальное — пропорционально квадрату этой величины, то в случае DE-модели минимальное

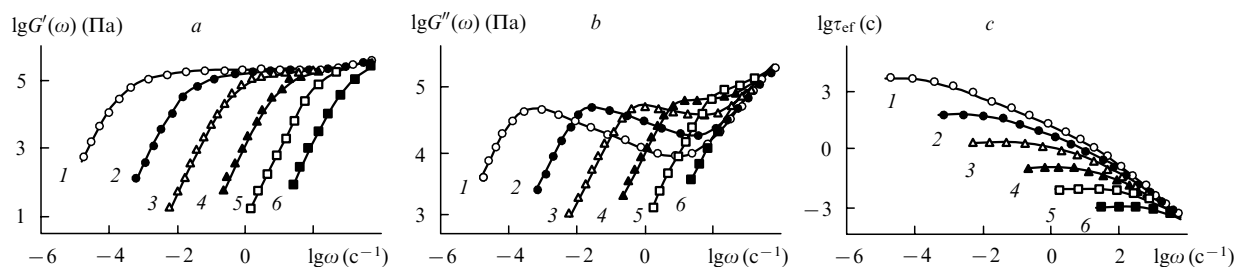


Рис. 11. Частотная зависимость действительной (а), мнимой (б) частей модуля упругости и эффективного времени релаксации ПС (с).¹³¹ $M \cdot 10^{-3}$: 1 — 3000, 2 — 770, 3 — 275, 4 — 128, 5 — 70, 6 — 39.

значение пропорционально квадрату, а максимальное — кубу ММ.

Зависимость эффективного времени релаксации от времени в переходной области подчиняется закону

$$\tau_{\text{ef}} \propto t^{1/2}.$$

Сопоставление особенностей кривых релаксации, соответствующих рассмотренным моделям, и экспериментальных данных показывает, что ни одна из этих моделей не описывает экспериментальные результаты. В области плато высокоэластичности модуль упругости по данным эксперимента уменьшается на ~30%, а в соответствии с рассмотренными моделями предполагается существенно меньшее падение, особенно в случае ДЕ-модели.

На экспериментальных кривых релаксации отсутствует участок, соответствующий степенной зависимости с показателем степени 1/2, что противоречит R-модели. Вместе с тем, как показывает анализ кривой изменения эффективного времени релаксации, после ее излома, означающего переход от стеклообразного к высокоэластическому состоянию, наблюдается почти линейная зависимость τ_{ef} от t , простирающаяся практически на всю область плато высокоэластичности, что противоречит ДЕ-модели. Только на отдельных кривых в переходной области (от плато к экспоненциальному спаду) можно обнаружить участок степенной зависимости τ_{ef} от t (см., например, кривую 5 на рис. 7, б), которую можно приписать ДЕ-релаксации. Однако на кривых, описывающих релаксацию ПС в более широком интервале ММ, такой участок практически отсутствует. Вместе с тем допустить, что плато высокоэластичности целиком соответствует R-релаксации, мешают следующие обстоятельства. Во-первых, зависимость τ_{ef} от t нелинейная: в логарифмических координатах на участке максимальной зависимости $\lg \alpha > 1$ (~1.3). Во-вторых, участок, соответствующий переходному состоянию, как было отмечено выше, при R-релаксации охватывает значительный интервал степени релаксации, тем больший, чем выше ММ. На экспериментальных кривых этот участок слабо зависит от длины цепей и занимает область ~90% степени релаксации, что, конечно, существенно больше, чем следует из ДЕ-модели. Наконец, максимальное время релаксации зависит от ММ не во второй

степени, как это должно быть в случае R-релаксации, не в третьей, как в случае рептакционной модели, а в четвертой степени.

На рис. 11 представлены частотные (ω — частота воздействия) зависимости релаксации действительной и мнимой частей модулей упругости для узких фракций ПС.¹³¹ Соответствующие зависимости для R- и ДЕ-моделей, представлены на рис. 12 и 13. Как видно, релаксационные кривые не могут быть описаны ни одной из рассмотренных моделей. Так, на частотной зависимости релаксации действительной части модуля упругости практически отсутствует участок степенной зависимости с показателем степени 1/2, присущий R-модели. Однако, в отличие от кривых, характерных для ДЕ-модели, в области плато высокоэластичности экспериментальные кривые показывают существенное снижение модуля упругости (почти на порядок).

Снижение мнимой части модуля упругости в высокочастотной области происходит значительно слабее, чем предсказывают R- и ДЕ-модели: показатель степени в частотной зависимости релаксации модуля упругости для R-модели равен 1, для ДЕ-модели — 1/2, в соответствии с экспериментальными данными он составляет 0.2–0.3, причем эта зависимость проявляется тем отчетливее, чем выше ММ полимера. Положение максимума на кривых частотной зависимости мнимой части модуля упругости зависит от ММ, но не в третьей степени, как следует из ДЕ-модели, а в четвертой, т.е. так же, как зависит максимальное время релаксации.

Изменение эффективного времени релаксации

$$\tau_{\text{ef}} = \frac{G'(\omega)}{\omega G''(\omega)} \quad (13)$$

также показывает существенную разницу между R- и ДЕ-моделями, с одной стороны, и данными этих моделей и эксперимента — с другой: на частотной зависимости эффективного времени релаксации, как и в случае временной зависимости, можно выделить два участка с постоянными значениями минимального и максимального времени и переходную область, в которой τ_{ef} пропорционально частоте в первой степени (R-модель) или квадратному корню от

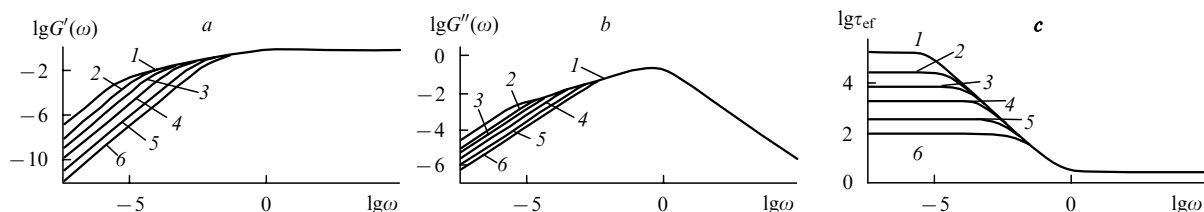


Рис. 12. Частотная зависимость действительной (а), мнимой (б) частей модуля упругости и эффективного времени релаксации (с) согласно уравнениям R-модели. Длина цепи: 1 — 501, 2 — 201, 3 — 101, 4 — 51, 5 — 21, 6 — 11.

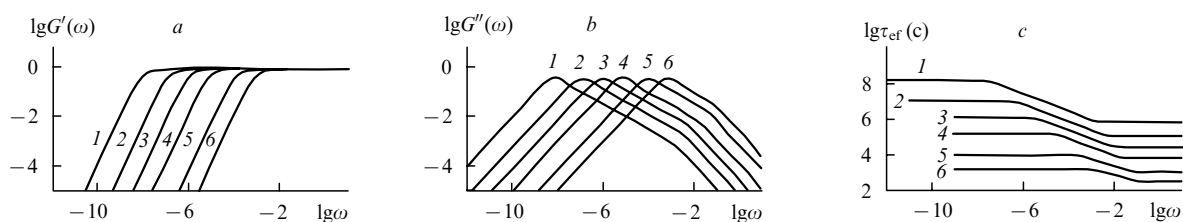


Рис. 13. Частотная зависимость действительной (а), мнимой (b) частей модуля упругости и эффективного времени релаксации (с) согласно уравнениям DE-модели. Длина цепи: 1 — 501, 2 — 201, 3 — 101, 4 — 51, 5 — 21, 6 — 11.

частоты (DE-модель). По экспериментальным данным эта зависимость выражается соотношением

$$\tau_{\text{ef}} \propto \omega^a,$$

где $0.5 < a < 1$.

Таким образом, анализ экспериментальных данных показывает, что закономерности релаксации узких фракций линейных полимеров даже качественно не могут быть описаны ни R-, ни DE-моделью.

Количественное описание релаксации полимеров на основе рассмотренных моделей сопряжено с большими трудностями, поэтому в литературе появилось много полуэмпирических и эмпирических подходов, предлагающих использовать степенные законы или зависимости типа «растянутой» экспоненты. Например, предлагают^{125, 132, 133} представлять релаксацию модуля упругости суммами (см., например, уравнения (9) и (11)) по аналогии с R-моделью, однако с иным спектром времен релаксации и малым числом членов суммы. Физический смысл такого представления неясен.

Известны¹³⁴ уравнения вида

$$G(t) \approx t^a e^{-\beta t},$$

с помощью которых можно получить зависимости релаксации модуля упругости от частоты измерений типа зависимости Гавриляка – Негами¹³⁵

$$G(\omega) \approx [1 + (\omega\tau)^2]^{-\alpha},$$

а также уравнения Кольрауша – Вильямса – Уоттса

$$G(t) = a_1 \exp(-k_1 t^{\beta_1}) + a_2 \exp(-k_2 t^{\beta_2}).$$

Уравнения такого типа часто удовлетворительно описывают закономерности релаксационных процессов в некотором временном или частотном интервале. Предпринимаются попытки подвести под них теоретическую базу (например, в работах^{122, 136, 137} развита теория связывания). Однако следует отметить, что для области высокоэластического состояния больших успехов в этом направлении не достигнуто.

VII. Релаксация ориентации цепей

Об адекватности той или иной модели судят по результатам экспериментальных работ по релаксации ориентации несвязанных полимерных цепей в концентрированном растворе, расплаве или сетчатом полимере.^{10, 13} Согласно теоретическим представлениям ориентация цепей в несшитом полимере возможна, если длина цепи превышает величину M_e , т.е. если полимерная система представляет собой в данном временном интервале сетку, узлами которой служат зацепления. Однако в ряде экспериментальных работ^{138–145} показано, что в полимерной матрице, состоящей из цепей, ММ которых существенно больше M_e , или представляющей собой сетчатый полимер, способны ориентироваться также олигомерные молекулы и короткие цепи, ММ которых значительно ниже M_e . Движущей силой ориентации в этом случае является так называемое нематическое взаимодей-

ствие (т.е. проявление межмолекулярных сил нетопологического характера).^{140, 141} Природа этого взаимодействия является предметом дискуссии (см., например,^{142, 143}). Высказываются предположения о важной роли в реализации ориентации свободного объема⁹ или конфигурационной энтропии.^{146–148}

В качестве меры нематического взаимодействия предлагается коэффициент ε , определяемый соотношением^{142, 143, 149}

$$\langle \mathbf{u}_i \times \mathbf{u}_j \rangle_{\text{probe}} = \varepsilon \langle \mathbf{u}_i \times \mathbf{u}_j \rangle_{\text{matrix}}, \quad (14)$$

где \mathbf{u}_i и \mathbf{u}_j — компоненты вектора ориентации звеньев цепи.

Значение ε зависит от концентрации и ММ коротких цепей: с повышением концентрации длинных цепей релаксация ориентации коротких цепей замедляется.¹⁴⁰ Например, для коротких цепей полибутадиена (ММ ≤ 1000) коэффициент ε достигает значения 0.9, с ростом длины цепи он уменьшается до ~ 0.4 (см.¹⁴²). Примерно таким же значением ε характеризуется нематическое взаимодействие в блочном полибутадиене, этиленпропиленовом^{140, 150} и полистирольном¹⁵¹ блоксополимерах, ориентация малых молекул в полидиметилстирольной¹⁵² и полиизопреновой^{153, 154} матрицах. Для системы олигомер – матрица полидиметилсилоксана найдено значение ε , равное единице (см.^{155, 156}). В большинстве работ не отмечено зависимости ε от температуры, хотя имеются и противоположные данные (см., например,^{157–159}).

В работе¹⁶⁰ явление ориентации свободного сегмента в полимерной сетке изучали методом Монте-Карло; найдено, что $\varepsilon = 0.397$. Единственный фактор, действием которого можно объяснить возникновение ориентации — это эффект исключенного объема.

Развитый в работе¹⁶¹ теоретический подход к оценке величины ε , представляет собой модификацию DE-модели и носит полуэмпирический характер. В данном подходе предложено использовать такое понятие, как «нематическое взаимодействие» концевых звена пробной цепи с матрицей, но не пояснен его физический смысл.

При введении в полимерные цепи групп, способных к сильному межмолекулярному взаимодействию, например к образованию водородных связей, коэффициент ε существенно возрастает и становится зависимым от температуры.¹⁴⁹ Это указывает на важную роль в данном явлении межмолекулярного взаимодействия энергетической природы. Однако попытка теоретически учесть этот фактор¹⁶² не выходит за рамки эмпирической поправки к коэффициенту диффузии, учитывающей время жизни возникшей водородной связи.

Следует отметить, что температурная зависимость константы равновесия реакции образования водородной связи в высокомолекулярных системах (полибутадиены с ММ, равной 26 000 и 48 500) существенно более слабая, чем в низкомолекулярных (сквалон):¹⁶³ при изменении температуры от 20 до 100°C значения константы меняется менее чем в 4 раза в полимере и более чем в 10 раз в сквалоне. В отличие от низкомолекулярной модели, энтропия образования водородной связи уменьшается с температурой (при условии

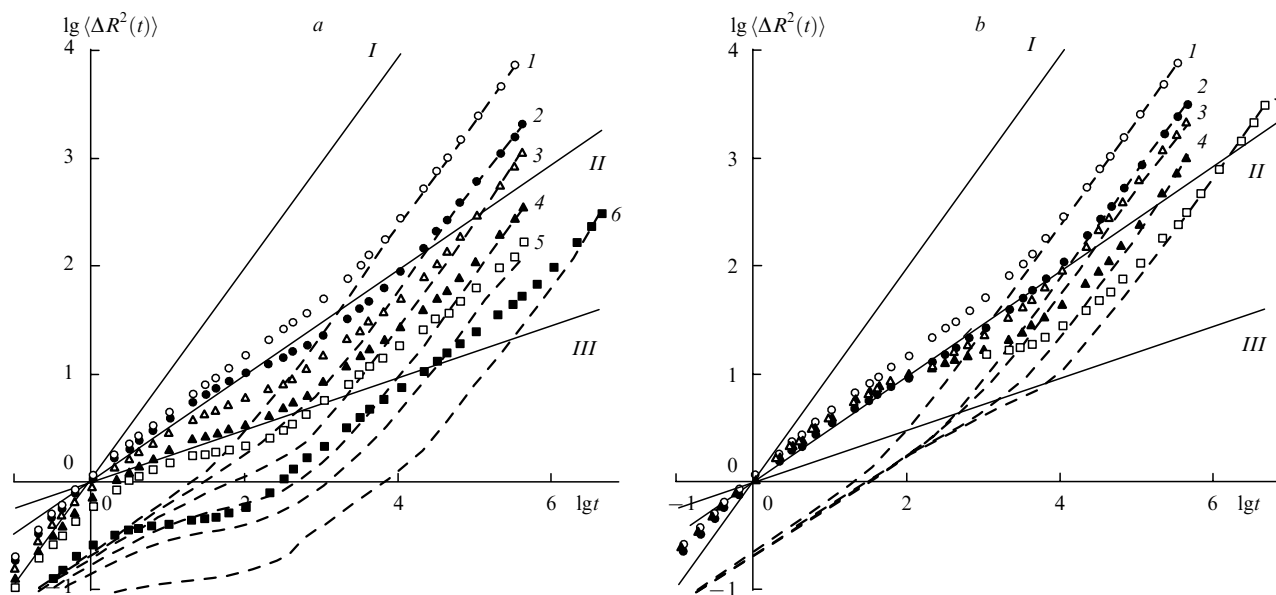


Рис. 14. Зависимость смещения случайного звена и центра масс цепи (штриховые линии) от времени $t^{1/2}$ для цепей длиной $N = 100$ звеньев при наличии: разного количества фиксированных звеньев (p_f) с временем жизни (τ_l) $6 \cdot 10^3$ (a) и 5% фиксированных звеньев (b) с различными временами жизни. a: $p_f = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 60% (6); b: $\tau_l = 0$ (1), $3 \cdot 10^3$ (2), $6 \cdot 10^3$ (3), $3 \cdot 10^4$ (4), 10^5 (5). Для сравнения римскими цифрами I–III обозначены линии с наклоном, соответствующим t , $t^{1/2}$ и $t^{1/4}$.

постоянства энтальпии, $28.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Можно полагать, что слабые межмолекулярные связи (типа ван-дер-ваальсовых) будут проявлять еще более слабую температурную зависимость. Влияние специально введенных в полимерные цепи групп, способных к образованию водородных связей, на релаксационные свойства полимеров значительно: $^{163-169}$ участок плато высокоэластичности расширяется на несколько порядков величины по частоте, максимум на кривой $G''(\omega)$ сдвигается в область более низких частот также на порядки, а кроме того, на низкочастотной ветви появляется плечо. $^{163, 164, 167}$ Такие изменения происходят при введении всего 1–4% модифицирующих полибутиадиен-фенилуразольных групп. Наблюдаемый эффект водородных связей оказывается значительно более сильным, чем рептационное замедление релаксации полимерных цепей. 165

VIII. Сетка физических связей как динамический фактор

В работе 170 методом Монте-Карло изучено влияние флуктуирующих физических узлов на динамику макромолекулы. Была использована классическая модель цепи на кубической решетке Вердье–Штокмайера с двумя типами кинетических единиц. $^{116, 117}$ Длину цепи варьировали от 5 до 1000 звеньев при таких временах наблюдения, за которые можно отследить движение цепи как целого. Поведение цепей типично для R-модели, т.е. смещение случайного мономерного звена $g_m(t)$ подчинялось закону, выражаемому соотношениями (1).

Если цепь закреплялась на решетке виртуальной сеткой физических связей, причем число связей и времена их жизни задавались случайным образом, динамическое поведение цепи имело черты, характерные для рептационной диффузии, т.е. при некоторых значениях времен жизни и концентраций узлов на расстоянии масштаба средней длины цепи между узлами появлялся режим, определяемый соотношением

$$g_m(t) \propto t^\alpha,$$

где α принимало значения 0.25 (что характерно для режима рептации) и даже меньше (рис. 14). Такой же зависимостью

характеризуется движение центра тяжести цепи (см. также соотношение (2)).

Следовательно, долгоживущие флуктуирующие физические узлы способны обеспечить динамические свойства полимерной системы, проявление которых обычно связывают с наличием сетки топологических узлов.

Однако неясно, возможно ли возникновение такого типа флуктуирующих долгоживущих узлов в полимерных системах выше температуры стеклования.

IX. О природе узлов физической сетки

Известно, что полимерные системы выше температуры стеклования характеризуются достаточно сильным межмолекулярным взаимодействием энергетической природы. 1 Это проявляется, например, как II-переход в расплавах. 171 Температура перехода связана с температурой стеклования простым соотношением

$$T_{II} \approx (1.2 \pm 0.05) T_g.$$

Другими словами, вплоть до температур, на $20-60^\circ\text{C}$ превышающих температуру стеклования, сохраняются надмолекулярные структурные образования: температура перехода жидкость–жидкость T_{II} , по мнению авторов монографии 171 , представляет собой верхнюю температурную границу кооперативного сегментального движения.

В работе 172 развиваются представления о λ -переходе — релаксационном процессе, характерном для высокоэластичного и жидкого состояний полимеров. По мнению авторов, λ -релаксация обусловлена существованием при температурах, превышающих температуру стеклования, микрообъемных физических узлов, имеющих линейные размеры $10-100 \text{ нм}$ и представляющих собой долгоживущие ($\sim 10^4-10^5 \text{ с}$) флуктуации локальной ориентации сегментов.

Многочисленные данные указывают на возникновение структурных (вплоть до микрофазных) долгоживущих флуктуаций. Так, методами статического и динамического светорассеяния показано, 173 что в полиметил-*n*-толуилсилоксане ($T_g = -17^\circ\text{C}$) вплоть до 90°C сохраняются крупномасштабные флуктуации плотности. Полиэтилметакрилат до 132°C сохраняет «память» о структуре стекла ($T_g = 65^\circ\text{C}$) 174 (метод

ЯМР ^{13}C). Методами ЭПР и ЯМР установлено,¹⁷⁵ что в ряде линейных и сетчатых полиуретанов наблюдаются структурные неоднородности при температурах, на 30–70°C превышающих температуру стеклования. Характерные размеры неоднородностей ~ 10 нм, а времена жизни превышают 100 мс. Аномально высокая степень взаимной ориентации звеньев в расплаве ПБ установлена методом двухквантового ЯМР.¹⁷⁶ Подчеркнем, что стабильность неоднородностей (ассоциатов) сильно зависит от ММ полимера.^{176, 177} Естественно, тенденция к росту концентрации долгоживущих ассоциатов в полимерных системах повышается с понижением температуры и увеличением концентрации растворителя.¹⁷⁸

Моделирование свойств концентрированных растворов полимеров методом Монте-Карло показало,¹⁷⁹ что при наличии локальной жесткости цепи проявляется склонность к образованию динамически флуктуирующих локальных доменных структур с параллельной укладкой сегментов. Притяжение между звеньями усиливает этот эффект.

К аналогичным результатам привело исследование полимерных жидкостей типа n -алканов методами молекулярно-динамического моделирования.¹⁸⁰ В этом случае был использован потенциал Леннард–Джонса с энергией притягивающего взаимодействия несвязанных звеньев 500 Дж·моль⁻¹. Степень порядка падает с температурой, но полное исчезновение наблюдается при температуре, приблизительно вдвое превышающей T_g .

Экспериментальные исследования^{181, 182} указывают на то, что ассоциаты реакционноспособных олигомеров существенно влияют на кинетику их полимеризации, а также на скорость релаксационных процессов в системах олигомер–полимер.¹⁸¹

Мы привели несколько ярких примеров наличия долгоживущих структур в полимерных расплавах. Другие многочисленные примеры можно найти в обзорах^{1, 182, 183}.

Роль межмолекулярных связей в проявлении релаксационных свойств полимеров велика. Так, в работах^{163, 165} показано, что даже небольшое число водородных связей, введенных в полимерную цепь, приводит к значительному увеличению плато высокоэластичности. Наличие функциональных групп, способных к ассоциированию, существенно влияет на реологические свойства полимерных систем.^{184, 185}

Характерным свойством полимеров является способность к фиксации многоцентровых узлов.^{186, 187} Как показывают расчеты,¹⁸⁷ время жизни комплекса, образованного несколькими связями, энергия каждой из которых составляет величину порядка kT , растет в степенной зависимости от числа связей, причем показатель степени существенно увеличивается с повышением энергии (рис. 15). Время жизни комплекса при этом на много порядков превышает время жизни единичной связи. Например, время жизни комплекса из трех связей ($10RT$) при 27°C составляет 1 с, а для каждой из

связей это время $\sim 10^{-9}$ с.¹⁸⁹ Таков эффект связности! Даже в отсутствие энергетически прочных физических связей звенья цепей, локализованных в одном и том же элементе объема, могут в течение длительного времени (по крайней мере, вдвое превышающего время выхода из «трубки») находиться в контакте.^{32, 190} При этом число таких «контактирующих» звеньев достаточно велико: оно может составлять до половины от общего числа звеньев.¹⁹⁰ Эти результаты получены методами молекулярной динамики для систем, в которых учитывали только непроницаемость цепей и эффект исключенного объема. Причиной возникновения таких долгоживущих контактов авторы работы¹⁹⁰ считают наличие зацеплений, топологических узлов. Однако, на наш взгляд, природа узлов в данном случае несущественна: наличие одних долгоживущих узлов приводит в длинных цепях к появлению других, а все вместе они и определяют в концентрированных системах динамику цепей.

Х. Теоретические подходы, отличные от модели рептации

Большинство из предложенных теоретических подходов для описания динамических свойств полимерных систем в той или иной степени учитывают наличие сетки топологических узлов.^{10, 13, 17–20, 117} Поэтому нет необходимости обсуждать их здесь. Кратко остановимся на некоторых новых идеях.

1. Теория связывания

В серии исследований (см. библиографию к статье¹³⁷) обсуждаются различные аспекты теории связывания, основы которой сформулированы в работе¹⁹¹. Для описания динамики низкомолекулярных полимерных систем с ММ пробной цепи, которая превышает некоторую критическую ММ, соответствующую длине цепи между зацеплениями, используется модифицированная R-модель. Времена релаксации τ_p всех мод возрастают пропорционально величине $(t/t_c)^n$, где n_p — параметр связывания; t_c — время перехода «пробной» цепи от R-движения к замедленному вследствие ее взаимодействия с окружающими макромолекулами. В результате этого простая экспонента, описывающая релаксацию при малых временах ($t < t_c$), преобразуется в «растянутую» экспоненту

$$\phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau^*}\right)^{1-n}\right],$$

где τ^* — эффективное время релаксации,

$$\tau^* = \left(\frac{\tau_0}{n}\right)^{1/(1-n)}.$$

Последнее соотношение учитывает кооперативность движения «пробной» цепи и окружающих ее цепей с временем релаксации, характеризующим движение невзаимодействующей цепи (τ_0).

Параметр связывания n изменяется в интервале от 0 до 1; он зависит от характера межмолекулярного взаимодействия и во многих случаях $n = 0.4$.

Предложенный подход позволил с хорошим приближением описать широкий круг динамических экспериментов (см., например, работу¹³⁷).

На наш взгляд, теория связывания носит полуэмпирический характер, хотя ее авторы утверждают, что в основе теории лежат фундаментальные идеи классической механики систем с хаотической структурой, обусловленной ангармонической (нелинейной) природой взаимодействия между молекулами.¹³⁷ Авторы не дают четкого физического обоснования используемых соотношений, утверждая только, что любой кооперативный процесс (будь это сегментальное движение или движение полимерной цепи) описывается «растянутой» экспонентой.

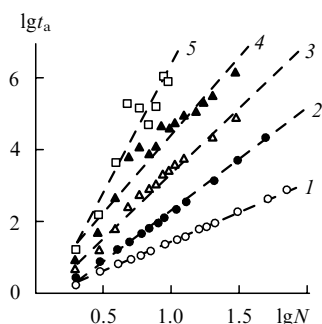


Рис. 15. Зависимость времени жизни ассоциатов t_a от длины цепи N при различных энергиях связи.¹⁸⁸
 E/kT : 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 1.0, 4 — 1.5, 5 — 2.0.

2. Модель латеральной диффузии

В работах^{192–196} вместо диффузионного движения цепи вдоль «трубки» рассматривается диффузия контактов данной цепи с окружающими цепями. Поскольку диффузия осуществляется по контуру цепи, то коэффициент трения, обусловленный наличием контактов, зависит от времени. С учетом этого факта, а также времени жизни контактов в работах^{192,193} предложено выражение для релаксационного модуля

$$G(t) = G_N \left[\sum_{j=1,3,\dots} \frac{8}{\pi^2 j^2} \exp\left(-\frac{j^2 A t^{2/3}}{N^2}\right) \right]^2,$$

где A и N — константы

Рассматриваемая модель хорошо описывает зависимость коэффициента самодиффузии от ММ в расплавах ПЭ, ПЭО, и ПДМС.¹⁹⁵ Характерной особенностью модели является изотропность движения макромолекул в пространстве, хотя коэффициенты латеральной и продольной (вдоль цепи) диффузии различаются, но не столь существенно, как предусматривает модель рептации, в которой латеральное перемещение цепи запрещено.

Физический смысл предлагаемого подхода заключается в том, что элементы трения (бусинки) R-модели взаимодействуют со средой более сложным образом, коэффициент трения при таком взаимодействии зависит от времени и состава системы (концентрации и молекулярной массы матрицы).

3. Одномолекулярная модель

Предложена (см. библиографию к работам^{197,198}) обобщенная линейная форма уравнения динамики макромолекулы в одномолекулярном приближении

$$m \frac{d^2 r_i^a}{dt^2} = \int_0^\infty \beta(s) (\dot{r}_i^a - v_{ij} r_j^a)_{t-s} ds - \int_0^\infty \varphi(s) (\dot{r}_i^a - \omega_{ij} r_j^a)_{t-s} ds - 2\mu T A_{\alpha\beta} r_i^\alpha + \phi_i^a(t), \quad (15)$$

где m — масса броуновской частицы, ассоциирующейся с сегментом макромолекулы; r_{ij}^a — координата точки, в которой находится частица с номером i, j , принадлежащая макромолекуле «а»; $\beta(s)$ и $\varphi(s)$ — функции памяти; v_{ij} и ω_{ij} — симметризованный и антисимметризованный компоненты градиента скорости; μ и A — коэффициент и матрица, характеризующие равновесную форму макромолекулярного клубка, $t-s$ — временной интервал; T — температура; ϕ — случайная сила.

Такой подход позволил рассматривать различные гипотезы относительно вида функций памяти $\beta(s)$ и $\varphi(s)$ и сопоставлять результаты вычислений и экспериментов. В частности, в простом случае одного времени релаксации τ :

$$\beta(s) = 2\xi\delta(s) + \frac{\xi}{\tau} B e^{-s/\tau},$$

где ξ — вязкость жидкости, $\delta(s)$ — дельта-функция. Введенное в этом выражении время релаксации окружающей среды оказывается характерным временем релаксации макромолекулярного клубка. Параметр B , являющийся мерой увеличения коэффициента трения частицы, обусловленного тем, что при медленных движениях выделенная цепь тянет «хвост» из окружающих макромолекул, увеличивается с ростом ММ по степенному закону:¹⁹⁷

$$B \propto M^b,$$

причем $b > 2$.

Первый член в правой части уравнения (15) отражает силу межцепного взаимодействия, а второй — силу внутрицеп-

ного сопротивления, связанного с изменением формы клубка макромолекулы и обусловленного наличием окружающих макромолекул, связанных с рассматриваемой цепью.

По существу, уравнение (15) описывает движение изолированной макромолекулы в непрерывной среде, обладающей вязкоупругими свойствами. Таким образом, предложенный подход учитывает влияние окружающей среды, т.е. теория не выходит за полуэмпирические рамки.

4. Теория спаренных мод

В течение последних 10 лет, начиная со статьи¹⁹⁹, публикуются работы, в которых развивается модель локального взаимодействия звеньев полимерной цепи.

В теории спаренных мод предпринята попытка описать движение цепей на микроуровне при наличии флуктуирующих межмолекулярных сил.²⁰⁰

Микроскопическое описание динамики одиночной полимерной цепи в конденсированной среде осуществляется с помощью немарковского обобщенного уравнения Ланжевена с учетом флуктуирующей силы межмолекулярного взаимодействия. Центральным пунктом теории является вывод функции памяти, учитывающей локальный четырехчастичный (две частицы принадлежат выделенной цепи, две — соседним цепям) контакт, причем как существенный рассматривается исключительно эффект исключенного объема, т.е. энергия отталкивания. Клетка (контакт), в которой реализуется указанное взаимодействие, проявляет себя как зацепление. Предполагается, что эти долгоживущие контакты распределены вдоль выделенной цепи, а их концентрация пропорциональна корню квадратному из длины цепи (ср. теорию латеральной диффузии). Предполагается также, что наличие этих контактов обеспечивает высокую кооперативность движения всех сегментов выделенной цепи в противоположность тому, что дает простая R-модель.

Таким образом, релаксация полимерной системы согласно теории спаренных мод является результатом высококооперативного, но изотропного движения выделенной цепи и окружающих цепей. Такова ли в действительности картина или проводимые усреднения преувеличивают «клеточный эффект», это пока неясно.²⁰¹

Детальный обзор и обобщение теоретических исследований и результаты их сопоставления с экспериментальными данными приведены в работах^{202,203}. Показано, что выводы теории спаренных мод и рептационной теории качественно аналогичны. Теория спаренных мод позволяет выявить влияние на диффузионные константы таких факторов, как флуктуации концентраций, степень полимеризации, состав смеси, температура, концентрация раствора и близость к границе фазового раздела.²⁰¹

Недостатком рассматриваемой теории является определенный произвол в выборе вида функции памяти (ср. одномолекулярную модель). Более того, тщательный анализ показал,²⁰⁴ что ренормализационная процедура не приводит к сходимости результата, а следовательно, физически некорректна.

5. Модель физической сетки: релаксация напряжения

В работе¹³⁰ предложен способ учета степени и характера межмолекулярного взаимодействия в полимерных системах в рамках модели физической сетки.

Достаточно длинные цепи сеток как с ковалентными узлами, так и с узлами зацепления, а также подвешенные «хвосты» проявляют черты R-релаксации (см., например, работы^{205–207}). Поэтому естественно представить макромолекулу состоящей из k R-субцепей с длиной m , соединенных физическими узлами. В этом случае релаксацию можно описать в рамках R-модели, учитывая, что релаксация жесткости «пружин», соединяющих узлы, происходит по R-меха-

низму, а сами узлы характеризуются коэффициентом трения, который определяется межцепным взаимодействием и поэтому зависит от концентрации и ММ полимера.

Исходная система дифференциальных уравнений, описывающая релаксацию R-цепи, имеет вид⁷¹

$$\eta \frac{dy_i}{dt} = G(2y_i - y_{i+1} - y_{i-1}), \quad (16)$$

где y — координата i -й бусинки, G — модуль упругости пружины, соединяющей узлы трения.

Решение этой системы приводит к выражению зависимости релаксации модуля упругости от времени (см. уравнение (9)).

В модели физической сетки сделано допущение, что G зависит от времени. Если в уравнение (16) ввести функцию времени φ :

$$\varphi(t) = \int_0^t G(\xi) d\xi,$$

и решить его, то получим уравнение, аналогичное уравнению для R-модели, но время будет выражено более сложным образом:

$$G(t) = \frac{1}{k} \sum_{p=1}^k \exp\left(-p^2 \varphi \frac{t}{\tau}\right),$$

где

$$\varphi(t) = gt + \frac{\psi}{m} \sum_{q=1}^m q^{-2} \left[1 - \exp\left(-q^2 \frac{t}{\psi}\right)\right], \quad (17)$$

g — модуль упругости R-пружин, $\psi = \psi_0 m^2$ — максимальное время релаксации R-субцепи, ψ_0 — минимальное время релаксации.

Очевидно, что общая длина цепи

$$n = mk,$$

так что величина k пропорциональна длине цепи. Согласно R-модели время релаксации τ пропорционально квадрату длины цепи и коэффициенту трения узла. Но последняя величина сама по себе должна зависеть от n , причем эта зависимость может быть достаточно сильной. Ее определение представляет собой самостоятельную задачу, но можно полагать, что вторая степень — вполне разумная величина. Таким образом, мы приходим к общей зависимости $\tau \propto n^4$, в соответствии с данными эксперимента.

Кривые релаксации, рассчитанные по уравнению (17), качественно сходны с экспериментальными кривыми:¹³⁰ изменение релаксации модуля упругости в области плато высокоэластичности довольно значительно и в некотором интервале выполняется зависимость $G(t) \propto t^{-a}$, где $a \simeq 0.25$; участок степенной зависимости с показателем степени $1/2$ отсутствует, если число узлов k не слишком велико; при больших временах экспоненциальный спад определяется временем релаксации, величина которого пропорциональна длине цепи в четвертой степени (точнее, k^4); экстраполяция кривой к оси ординат дает отрезок, величина которого зависит от общей длины цепи и числа физических узлов:

$$\ln G(0) = -\ln k - \frac{\psi_0 n}{\tau_0 k^5} b - \frac{g}{\tau_0 k^4} t,$$

где $b = \sum_{p=1}^m p^{-2} \approx 1.6$ для достаточно больших m ; при

$m \rightarrow \infty$ имеем $b = \pi^2/6 = 1.645$.

Детальный анализ экспериментальных данных (по диффузии макромолекул, реологии растворов и расплавов, частотной зависимости релаксационного модуля и т.п.) с учетом сетки физических связей — дело будущего, но уже сейчас можно отметить перспективность такого подхода к исследованию динамики полимерных систем. Например, в

работе²⁰⁸ показано, что за долговременную релаксацию ответственен процесс перестройки физической сетки.

Представления о сетке физических узлов были использованы для описания релаксационных свойств эластомеров в работах Соловьева с сотр.^{209–211}. В этих работах при анализе кривых деформации выделены два типа процессов, различающихся временами релаксации: быстрые диффузионные перемещения «свободных» сегментов, не участвующих в образовании межмолекулярных узлов физической сетки, и медленный диффузионный процесс перестройки самой сетки. Используя основные постулаты неравновесной термодинамики и рассматривая разрушение физических узлов как обратимую химическую реакцию, авторы получили систему уравнений, описывающих вязкоупругие свойства эластомеров в широком диапазоне скоростей деформации. Исследование растяжения сополимеров акриламида с нонилакрилатом в диапазоне скоростей $1-0.01 \text{ с}^{-1}$ и в интервале температур $20-120^\circ\text{C}$ показало соответствие экспериментальных данных и теоретических предсказаний. Подход Соловьева с сотр. представляет собой по существу развитие идеи Бартенева¹⁷² о наличии быстрой (α -процесс) и медленной (λ -процесс) стадий релаксации эластомеров.

Попытку использовать модель физической сетки для описания реологических свойств полимеров предприняли авторы работы²¹².

XI. Заключение

В обзоре проанализированы экспериментальные данные по динамике полимеров с учетом сетки физических связей. Отмечено несоответствие этих данных модели рептации и недостаточность этой модели для понимания релаксационного поведения полимеров. С тем, что классический вариант теории рептации дает результаты, во многих отношениях не согласующиеся с экспериментом, согласны и сами авторы теории.¹³ Попытки усовершенствовать модель рептации путем учета релаксации «трубки» или исчезновения ограничивающих зацеплений^{13, 18} привели к некоторому усилению зависимости максимального времени релаксации и вязкости от ММ. Эти и аналогичные поправки «облегчают» процесс релаксации и уменьшают времена релаксации по сравнению с теми, что дает простая, немодифицированная теория. Между тем в обзоре показано, что теоретически времена релаксации занижены по сравнению с экспериментальными, а рептационное поведение проявляют цепи, ММ которых существенно превосходит M_e .

Существование сетки физических связей, подтвержденное экспериментом, не вызывает сомнения. Однако ее роль в определении широкого круга динамических явлений пока не выяснена. К сожалению, модель физической сетки не развита в той мере как, например, модель рептации. Исследователям еще предстоит выяснить, играют ли межмолекулярные взаимодействия какую-либо роль в формировании релаксационных свойств полимерных систем, или же такие взаимодействия просто вносят некоторый вклад в сетку зацеплений.^{213, 214}

Существование сетки физических связей в явном или неявном виде учитывается при рассмотрении динамических свойств полимеров. Оно лежит в основе многих подходов: например, некоторые аспекты проблемы физических узлов и их влияния на релаксационные процессы в полимерах обсуждены Бартевым.¹⁷² По существу, теория спаренных мод также использует модель физической сетки (под узлами сетки подразумевают области с высокой локальной упаковкой). На важную роль сетки указывают данные работы¹⁶⁰: ориентация «свободного» сегмента осуществляется под действием ориентированной матрицы без введения каких-либо энергетических факторов только при наличии эффекта исключенного объема.

По-видимому, с этих же позиций следует трактовать тот факт, что, как было показано в работе²¹⁵, температурное положение начала плато высокоэластичности (T_g) соответствует не M_e , а ММ, которая гораздо меньше по порядку величины, соответствующей размеру кинетического сегмента. Это может означать, что важное, если не определяющее, значение в образовании физической сетки имеют высокоплотные флуктуации, играющие роль как бы зародышей стеклообразного состояния,²¹⁶ или, если пользоваться терминами кластерной модели структуры аморфных полимеров,²¹⁷ — областей локального порядка.

Для проявления «рептационных» свойств важно только наличие долгоживущих узлов сетки, а не их природа, поэтому модель физической сетки можно использовать для описания динамических свойств широкого круга систем — от физических гелей до полимеров с межмолекулярным взаимодействием дисперсионного типа.

В заключение стоит упомянуть, что около 30 лет назад интенсивно дискутировался вопрос — существует ли в полимерных системах такое структурное образование, как топологические зацепления, или нет. Дискуссия была обусловлена появлением «пачечной» модели строения полимера,²¹⁸ противоположной «войлочной» модели Флори.⁷⁷ В результате дискуссии идея зацеплений восторжествовала не только в структурном плане, но и стала основой моделей динамики макромолекул. Теперь наступило время для новой дискуссии: играют ли зацепления ту роль в полимерной динамике, какую им приписывают, или эта роль, по меньшей мере, преувеличена.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-03-33358а).

Литература

- В.И.Иржак, Г.В.Королев, М.Е.Соловьев. *Успехи химии*, **66**, 179 (1997)
- В.И.Иржак, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопан. *Сетчатые полимеры*. Наука, Москва, 1979
- Polymer Networks. Principles of Their Formation, Structure and Properties*. (Ed. R.T.F.Stepto). Blackie Academic and Professional, London; Weinheim; New York; Tokyo; Melbourne; Madras, 1998
- Physical Properties of Polymeric Gels*. (Ed. J.P.Cohen Addad). Wiley, Chichester; New York; Brisbane; Toronto; Singapore, 1996
- Physical Networks. Polymers and Gels*. (Eds W.Burchard, S.B.Russ-Murphy). Elsevier, London; New York, 1990
- K.Te Nijenhuis. *Adv. Polym. Sci.*, **130**, 1 (1997)
- A.H.Clark, S.B.Ross-Murphy. *Adv. Polym. Sci.*, **83**, 57 (1987)
- P.J.Flory. *Farad. Disc. Chem.*, **57**, 7 (1975)
- J.D.Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley, New York, 1980
- П.Де Жен. *Идеи скейлинга в физике полимеров*. Мир, Москва, 1982
- Г.М.Бартенев, С.Я.Френкель. *Физика полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
- А.Ю.Гроссберг, А.Р.Хохлов. *Статистическая физика макромолекул*. Наука, Москва, 1989
- М.Дой, С.Эдвардс. *Динамическая теория полимеров*. Мир, Москва, 1998
- R.S.Porter, J.F.Johnson. *Chem. Rev.*, **66**, 1 (1966)
- S.B.Ross-Murphy. In *Polymer Networks. Principles of Their Formation, Structure and Properties*. (Ed. R. T. F. Stepto). Blackie Academic and Professional, London; Weinheim; New York; Tokyo; Melbourne; Madras, 1998. P. 288
- F.Bueche. *Physical Properties of Polymers*. Interscience, New York; London, 1962
- W.W.Graessley. *Adv. Polym. Sci.*, **16**, 3 (1974)
- W.W.Graessley. *Adv. Polym. Sci.*, **47**, 67 (1982)
- T.P.Lodge, N.A.Rotstein, S.Prager. *Adv. Chem. Phys.*, **79**, 1 (1990)
- P.F.Green. In *Diffusion in Polymers*. (Ed. P.Neogi). Marcell Dekker, New York; Basel; Hong Kong, 1996. P. 251
- J.Klein. *Nature (London)*, **271**, 143 (1978)
- G.Fleischer, O.E.Zgadzai. *Colloid Polym. Sci.*, **266**, 208 (1988)
- B.Ewen, U.Maschke, D.Richter, B.Farago. *Acta Polym.*, **45**, 143 (1994)
- D.Richter, L.Willner, A.Zirkel, B.Farago, L.J.Fetters, J.S.Huang. *Macromolecules*, **27**, 7437 (1994)
- T.Kotaka, K.Adachi. *Macromol. Symp.*, **101**, 123 (1996)
- J.D.Wilson, R.F.Loring. *J. Chem. Phys.*, **103**, 1641 (1995)
- P.T.Callaghan, E.T.Samulski. *Macromolecules*, **31**, 3693 (1998)
- D.Yavich, D.W.Maed, J.P.Oberhauser. *J. Rheol.*, **42**, 671 (1998)
- E.Fischer, R.Kimmich, N.Fatkulin. *J. Chem. Phys.*, **104**, 9174 (1996)
- B.Dünweg, G.S.Grest, K.Kremer. *IMA Vol. Math. Its Appl.*, **102**, 159 (1998)
- J.J.De Pablo, F.A.Eskobedo. In *Encyclopedia of Computational Chemistry. Vol. 3*. (Ed. P.von R.Schleyer). Wiley, Chichester; New York; Weinheim; Broseban; Singapore; Toronto, 1998. P. 1763
- S.W.Smith, C.K.Hall, B.D.Freeman, J.A.McCormic. *IMA Vol. Math. Its Appl.*, **102**, 203 (1998)
- K.Kremer, G.S.Grest. In *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulation in Polymer Science*. (Ed. K.Binder). Oxford, University Press, Oxford, 1995. P. 194
- K.Kremer, G.S.Grest. In *Computer Simulation of Polymers*. (Ed. R.J.Roe). Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1991. P. 167
- G.D.Smith, D.Y.Yoon, R.L.Jaffe. *Macromolecules*, **28**, 5897 (1995)
- W.Paul, G.D.Smith, D.Y.Yoon. *Macromolecules*, **30**, 7772 (1997)
- W.Tschoep, K.Kremer, J.Batoulis, T.Bürger, O.Hahn. *Acta Polym.*, **49**, 61 (1998)
- W.Tschoep, K.Kremer, J.Batoulis, T.Bürger, O.Hahn. *Acta Polym.*, **49**, 75 (1998)
- L.Mullins. *J. Polym. Sci.*, **19**, 225 (1956)
- C.G.Moore, W.F.Watson. *J. Polym. Sci.*, **19**, 237 (1956)
- E.R.Düring, K.Kremer, G.S.Grest. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3531 (1991)
- G.S.Grest, K.Kremer, E.R.Düring. *Europhys. Lett.*, **19**, 195 (1992)
- E.R.Düring, K.Kremer, G.S.Grest. *Macromolecules*, **26**, 3241 (1993)
- E.R.Düring, K.Kremer, G.S.Grest. *J. Chem. Phys.*, **101**, 8169 (1994)
- M.A.Sharaf, J.E.Mark, A.S.Alshamsi. *Polym. J.*, **28**, 375 (1996)
- G.C.Berry, T.G.Fox. *Adv. Polym. Sci.*, **5**, 261 (1968)
- G.V.Vinogradov, E.A.Dzyura, A.Ya.Malkin, V.A.Grechanovskii. *J. Polym. Sci., A-2*, **9**, 1153 (1972)
- Д.В.Ван Кревелен. *Свойства и химическое строение полимеров*. Химия, Москва, 1976
- S.M.Aharoni. *Macromolecules*, **19**, 426 (1986)
- R.S.Porter, J.F.Johnson. *Rheol. Acta*, **7**, 332 (1986)
- А.Я.Малкин, Е.А.Дзюра, Г.В.Виноградов. *Докл. АН СССР*, **188**, 1328 (1969)
- T.G.Fox, V.R.Allen. *J. Chem. Phys.*, **41**, 344 (1964)
- K.K.Chee. *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1067 (1987)
- Т.Не, R.S.Porter. *Macromol. Chem., Theory Simul.*, **1**, 119 (1992)
- D.C.Baird, R.L.Ballman. *J. Rheol.*, **23**, 505 (1979)
- В.Н.Цветков, В.Е.Эскин, С.Я.Френкель. *Структура макромолекул в растворе*. Наука, Москва, 1964
- L.J.Fetters, D.J.Lohse, D.Richter, T.A.Witten, A.Zirkel. *Macromolecules*, **27**, 4639 (1994)
- Ю.С.Липатов, А.Е.Нестеров, Т.М.Грищенко, Р.А.Веселовский. *Справочник по химии полимеров*. Наукова думка, Киев, 1971
- M.Antonietti, T.Pakula, W.Bremser. *Macromolecules*, **28**, 4227 (1995)
- H.Rehage, H.Hoffmann. *Disc. Farad. Soc.*, **76**, 363 (1983)
- V.G.Kulichikhin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **169**, 51 (1989)
- V.Fourmaux-Demange, A.Brulet, J.P.Cotton, L.Hillou, P.Martinoty, P.Keller, F.Boue. *Macromolecules*, **31**, 7445 (1998)
- L.A.Utracki. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **11**, 717 (1973)
- P.G.Santangelo, C.M.Roland. *J. Non-Cryst. Solids*, **235–237**, 709 (1998)
- В.Е.Древал. Дис. д-ра хим. наук. УГУ, Свердловск, 1974
- W.W.Graessley, S.F.Edwards. *Polymer*, **22**, 1329 (1981)
- T.A.Kavassalis, J.Noolandi. *Macromolecules*, **22**, 2709 (1989)
- Е.А.Сидорович. *Высокомолекулярные соединения*, **37A**, 2020 (1995)
- R.de Rooij, A.A.Potanian, D.van den Ende, J.Mellema. *J. Chem. Phys.*, **99**, 9213 (1993)
- W.G.Miller. *J. Polym. Sci., Part C*, **65**, 91 (1978)

71. Г.В.Виноградов, А.Я.Малкин. *Реология полимеров*. Химия, Москва, 1977
72. И.Е.Ерухимович, В.И.Иржак, В.Г.Ростиашвили. *Высокомолекулярные соединения*, **18A**, 1470 (1976)
73. M.Muthukumar, S.F.Edwards. *J. Chem. Phys.*, **76**, 2720 (1982)
74. M.Daud, J.P.Cotton, B.Farnoux, G.Jannink, G.Sarma, H.Benoit, R.Duplessix, C.Picot, P.G.de Gennes. *Macromolecules*, **8**, 804 (1975)
75. А.А.Дадали, Л.И.Кузуб, Л.М.Богданова, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **19A**, 1393 (1977)
76. Ю.Б.Гребенщиков, В.И.Иржак, Л.И.Кузуб, П.П.Куш, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **210**, 1124 (1973)
77. P.J.Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953
78. A.T.Boothroyd, A.R.Rennie, G.D.Wignal. *J. Chem. Phys.*, **99**, 9135 (1993)
79. E.De Vos, A.Bellemans. *Macromolecules*, **7**, 812 (1974)
80. O.F.Olaj, W.Lantschbauer. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 847 (1982)
81. W.Paul, K.Binder, D.W.Heermann, K.Kremer. *J. Phys. II*, **1**, 37 (1991)
82. В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **42**, (2000)
83. W.Brown, R.Rymden. *Macromolecules*, **21**, 840 (1988)
84. В.П.Будтов. *Высокомолекулярные соединения*, **9A**, 765 (1967)
85. С.Р.Рафиков, В.П.Будтов, Ю.Б.Монаков. *Введение в физико-химию растворов полимеров*. Наука, Москва, 1978
86. В.Г.Баранов, Ю.В.Бресткин, С.А.Агранова, В.Н.Пинкевич. *Высокомолекулярные соединения*, **28B**, 841 (1986)
87. В.Г.Баранов, Д.Х.Амрибахшов, Ю.В.Бресткин, С.А.Агранова, И.С.Садиков. *Высокомолекулярные соединения*, **29A**, 1190 (1987)
88. В.Г.Баранов, Ю.В.Бресткин, В.И.Поддубный, С.А.Агранова, В.Н.Пинкевич. *Высокомолекулярные соединения*, **29A**, 2516 (1987)
89. В.Г.Баранов, Д.Х.Амрибахшов, С.А.Агранова, С.Я.Френкель. *Высокомолекулярные соединения*, **30B**, 384 (1988)
90. А.Н.Красовский, Д.Н.Поляков, В.Баранов, С.С.Мнапаканов. *Высокомолекулярные соединения*, **33A**, 1221 (1991)
91. D.K.Potter, A.Rudin. *Macromolecules*, **24**, 213 (1991)
92. В.И.Иржак, Л.И.Кузуб, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **214**, 1340 (1974)
93. В.И.Иржак. В кн. *Карбоцепные полимеры*. Наука, Москва, 1977. С. 192
94. В.И.Иржак. В кн. *Машины и технология переработки каучуков, полимеров и резиновых смесей. Вып 2*. Ярославск. политех. ин-т, Ярославль, 1978. С. 29
95. V.I.Irzhak. *Int. J. Polym. Mater.*, **8**, 201 (1980)
96. T.Kataoka, S.Ueda. *J. Polym. Sci., A-2*, **5**, 973 (1967)
97. M.E.Johnson, W.W.Evans, J.Iordan, J.D.Ferry. *J. Coll. Sci.*, **7**, 498 (1952)
98. А.А.Тарер, В.Е.Древаль, Ф.А.Хасина. *Высокомолекулярные соединения*, **5**, 432 (1963)
99. J.Schurz, K.Müller. *Makromol. Chem.*, **121**, 58 (1969)
100. G.Pezzin, N.Gligo. *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1 (1966)
101. M.Sakai, T.Fujimoto, N.Nagasawa. *Macromolecules*, **5**, 786 (1972)
102. R.H.Colby, L.J.Fetters, W.W.Graessley. *Macromolecules*, **20**, 2226 (1987)
103. T.Cosgrove, P.C.Griffiths, J.Hollingshurst, R.D.S.Richards, J.A.Semleyn. *Macromolecules*, **25**, 6761 (1992)
104. N.Nemoto, T.Kojima, T. Inoue, M.Kishine, T.Hirayama, M.Kurata. *Macromolecules*, **22**, 3793 (1989)
105. D.S.Pearson, L.J.Fetters, W.W.Graessley, G.V.Strate, E.von Meerwall. *Macromolecules*, **27**, 711 (1994)
106. G.D.J.Phillies. *J. Phys. Chem.*, **96**, 10061 (1992)
107. G.D.J.Phillies. *Macromolecules*, **20**, 558 (1987)
108. B.Nystrom, J.Roots. *Macromolecules*, **24**, 184 (1991)
109. G.Williams, D.C.Watts. *Trans. Farad. Soc.*, **66**, 80 (1970)
110. S.Pahl, G.Fleischer, F.Fujara, B.Geil. *Macromolecules*, **30**, 1414 (1997)
111. G.Fleischer, O.E.Zgadzai, V.D.Skirda, A.I.Maklakov. *Colloid Polym. Sci.*, **266**, 201 (1988)
112. J.-P.Cohen Addad, A.Guillermo. *J. Chem. Phys.*, **111**, 7131 (1999)
113. P.Stepanek, W.Brown. *Macromolecules*, **31**, 1889 (1998)
114. B.Ewen, D.Richter. *Adv. Polym. Sci.*, **134**, 1 (1997)
115. G.D.J.Phillies. *Macromolecules*, **19**, 2367 (1986)
116. *Monte Carlo Method and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*. (Ed. K.Binder). Oxford University Press, Oxford, 1995
117. Ю.Я.Готлиб, А.А.Даринский, Ю.Е.Светлов. *Физическая кинетика макромолекул*. Химия, Ленинград, 1986
118. K.Binder, W.Paul. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **35**, 1 (1997)
119. W.Paul, K.Binder, D.W.Heermann, K.Kremer. *J. Chem. Phys.*, **95**, 7726 (1991)
120. J.Skolnick, A.Kolinski, R.Yaris. *J. Chem. Phys.*, **86**, 1567 (1987)
121. A.Kolinski, J.Skolnick, R.Yaris. *J. Chem. Phys.*, **86**, 7164 (1987)
122. K.L.Ngai, S.L.Peng, J.Skolnick. *Macromolecules*, **25**, 2184 (1992)
123. M.Wittkop, S.Kreitmeier, D.Göriz. *Comput. Theor. Polym. Sci.*, **6**, 41 (1996)
124. J.Baschnagel, W.Paul, V.Tries, K.Binder. *Macromolecules*, **31**, 3856 (1998)
125. S.Matsuoka. *Relaxation Phenomena in Polymers*. Hansen Publishers, Munich; Vienna; New York; Barcelona, 1992
126. J.J.Aklonis, A.V.Tobolsky. *J. Appl. Phys.*, **36**, 3483 (1965)
127. G.Akvali. *J. Polym. Sci. A-2*, **5**, 875 (1967)
128. W.J.McGrory, W.H.Tuminello. *J. Rheol.*, **34**, 867 (1990)
129. Y.-H.Lin. *Macromolecules*, **19**, 159 (1986)
130. Т.Ф.Иржак, Л.И.Кузуб, О.В.Никитина, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **42**, (2000)
131. A.Schausberger, G.Schindlauer, H.Janeschitz-Kriegl. *Rheol. Acta*, **24**, 220 (1985)
132. G.Williams. *J. Non-Cryst. Solids*, **131 – 133**, 1 (1991)
133. M.Baumgärtel, A.Schausberger, H.H.Winter. *Rheol. Acta*, **29**, 400 (1990)
134. L.C.E.Struik. *Physical Ageing of Amorphous Polymers and Other Materials*. Elsevier, Amsterdam, 1978
135. S.Havriliak, S.Negami. *Polymer*, **8**, 161 (1967)
136. K.L.Ngai, A.Schönhals, E.Schlosser. *Macromolecules*, **25**, 4915 (1992)
137. K.L.Ngai, D.J.Plazek, R.W.Rendell. *Rheol. Acta*, **36**, 307 (1997)
138. J.F.Tassin, L.Monnerie. *Macromolecules*, **21**, 1846 (1988)
139. J.F.Tassin, L.Monnerie, L.Fetters. *Macromolecules*, **21**, 2404 (1988)
140. J.A.Kornfeld, G.G.Fuller, D.S.Pearson. *Macromolecules*, **22**, 1334 (1989)
141. H.Watanabe, T.Kotaka, M.Tirrell. *Macromolecules*, **24**, 201 (1991)
142. C.M.Ylitalo, J.A.Zawada, G.G.Fuller, V.Abetz, R.Stadler. *Polymer*, **33**, 2949 (1992)
143. A.K.Rizos, T.Jian, K.L.Ngai. *Macromolecules*, **28**, 517 (1988)
144. C.Hayes, L.Bokobza, F.Boue, E.Mendes, L.Monnerie. *Macromolecules*, **29**, 5036 (1996)
145. A.K.Kalkar, F.Pfeifer, W.Siesler. *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 667 (1998)
146. G.Adam, J.H.Gibbs. *J. Chem. Phys.*, **43**, 139 (1965)
147. E.A.Di Marzio. *J. Chem. Phys.*, **36**, 1563 (1962)
148. T.Tanaka, G.Allen. *Macromolecules*, **10**, 426 (1977)
149. U.Seidel, R.Stadler, G.Fuller. *Macromolecules*, **28**, 3739 (1995)
150. C.M.Ylitalo, J.A.Kornfeld, G.G.Fuller, D.S.Pearson. *Macromolecules*, **24**, 749 (1991)
151. C.M.Ylitalo, G.G.Fuller, V.Abetz, R.Stadler, D.S.Pearson. *Rheol. Acta*, **29**, 543 (1990)
152. H.Toriumi, B.Delocche, J.Herz, E.T.Samulski. *Macromolecules*, **18**, 304 (1985)
153. J.-P.Queslel, B.Erman, L.Monnerie. *Polymer*, **29**, 1818 (1988)
154. B.Erman, J.-P.Jarry, L.Monnerie. *Polymer*, **28**, 727 (1987)
155. P.Sotta, B.Delocche, J.Herz, A.Lapp, D.Durand, J.-C.Rabadeux. *Macromolecules*, **20**, 2769 (1987)
156. P.Sotta, B.Delocche, J.Herz. *Polymer*, **29**, 1171 (1988)
157. B.Delocche, E.T.Samulski. *Macromolecules*, **14**, 575 (1981)
158. E.W.Thulstrup, J.Michl. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5594 (1982)
159. P.Schmidt, B.Schneider. *Makromol. Chem.*, **184**, 2075 (1983)
160. P.Sotta. *Macromolecules*, **31**, 8417 (1998)
161. W.W.Merrill, M.Tirrell, J.F.Tassin, L.Monnerie. *Macromolecules*, **22**, 896 (1989)
162. L.Leibler, M.Rubinstein, R.H.Colby. *Macromolecules*, **24**, 4701 (1991)
163. L.L.de Lucca Freitas, R.Stadler. *Macromolecules*, **20**, 2478 (1987)
164. R.Stadler, L.de Lucca Freitas. *Colloid Polym. Sci.*, **266**, 1102 (1988)
165. R.Stadler, L.de Lucca Freitas. *Macromolecules*, **22**, 714 (1989)
166. L.de Lucca Freitas, C.Auschra, V.Abertz, R.Stadler. *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 566 (1991)

167. M.Müller, U.Seidel, R.Stadler. *Polymer*, **36**, 3143 (1995)
168. M.Müller, R.Stadler, K.Kremer, G.Williams. *Macromolecules*, **28**, 6942 (1995)
169. M.Müller, A.Dardin, U.Seidel, V.Balsamo, B.Ivan, H.W.Spiess, R.Stadler. *Macromolecules*, **29**, 2577 (1996)
170. С.Е.Варюхин, В.И.Иржак. *Докл. АН*, **366**, 749 (1999)
171. В.А.Берштейн, В.М.Егоров. *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
172. Г.М.Бартенев, А.Г.Бартенева. *Релаксационные свойства полимеров*. Химия, Москва, 1992
173. T.Kanaya, A.Patkowski, E.W.Fischer, J.Seils, H.Gläser, K.Kaji. *Acta Polym.*, **45**, 137 (1994)
174. A.S.Kulik, D.Radloff, H.W.Spiess. *Macromolecules*, **27**, 3111 (1994)
175. Б.Э.Крисюк, Г.И.Сандаков. *Высокомол. соединения*, **37A**, 615 (1995)
176. R.Graf, A.Heuer, H.W.Spiess. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5738 (1998)
177. G.Szamel, T.Wang. *J. Chem. Phys.*, **107**, 10793 (1997)
178. M.Heckmeier, M.Mix, G.Strobl. *Macromolecules*, **30**, 4454 (1997)
179. A.Kolinski, J.Skolnick, R.Yaris. *Macromolecules*, **19**, 2550 (1986)
180. D.Rigby, R.-J.Roe. *J. Chem. Phys.*, **89**, 5280 (1988)
181. С.М.Межиковский. *Физикохимия реакционноспособных олигомеров*. Наука, Москва, 1998
182. С.М.Курмаз. Дис. канд. хим. наук. ИПХФ РАН, Черноголовка, 1998
183. R.Bömer. *Curr. Opin. Solid Mater. Sci.*, **3**, 378 (1998)
184. M.Shibayama. *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1 (1998)
185. L.Z.Rogovina, V.G.Vasil'ev. *Macromol. Symp.*, **106**, 299 (1996)
186. A.K.Lele, R.A.Mashelkar. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **75**, 99 (1998)
187. В.И.Иржак. *Роль физических узлов в процессах релаксации олигомерных и полимерных систем*. ИХФЧ РАН, Черноголовка, 1997
188. С.Е.Варюхин, В.И.Иржак. *Докл. АН*, **369** (6), (1999)
189. Р.Фокс. *Энергия и эволюция жизни на земле*. Мир, Москва, 1992. С. 99
190. E.Ben-Naim, G.S.Grest, T.A.Witten, A.R.C.Baljon. *Phys. Rev. E*, **53**, 1816 (1996)
191. K.L.Ngai, D.J.Plazek. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 2159 (1985)
192. M.F.Herman. *Macromolecules*, **25**, 4925 (1992)
193. M.F.Herman. *Macromolecules*, **25**, 4931 (1992)
194. M.F.Herman, B.V.Panajotova. *Comput. Theor. Polym. Sci.*, **7**, 101 (1997)
195. B.V.Panajotova, M.F.Herman. *J. Chem. Phys.*, **108**, 5122 (1998)
196. M.F.Herman, B.V.Panajotova. *J. Chem. Phys.*, **110**, 8792 (1999)
197. В.Н.Покровский. *Успехи физ. наук*, **162** (5), 87 (1992)
198. V.N.Pokrovskii, Y.A.Altukhov, G.V.Pyshnograï. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **76**, 153 (1998)
199. K.S.Schweizer. *J. Chem. Phys.*, **91**, 5802 (1989)
200. K.S.Schweizer, G.Szamel. *J. Chem. Phys.*, **103**, 1934 (1995)
201. H.Tang, K.S.Schweizer. *J. Chem. Phys.*, **105**, 779 (1996)
202. K.S.Schweizer, M.Fucks, G.Szamel, M.Guenza, H.Tang. *Macromol. Theory Simul.*, **6**, 1037 (1997)
203. M.Fucks, K.S.Schweizer. *J. Chem. Phys.*, **106**, 347 (1997)
204. V.G.Rostiashvili, M.Rehkopf, T.A.Vilgis. *J. Phys. Chem.*, **110**, 639 (1999)
205. D.A.Vega, M.A.Villar, J.L.Alessandrini, E.M.Valles. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **37**, 1121 (1999)
206. T.Nicolai, F.Prochazka, D.Durand. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 863 (1999)
207. Т.П.Кулагина. Дис. д-ра физ.-мат. наук. ИХФЧ РАН, Черноголовка, 1995
208. R.Walkenhorst, J.C.Selser, G.Piet. *J. Chem. Phys.*, **109**, 11043 (1998)
209. М.Е.Соловьев, А.Б.Раухваргер, Л.И.Махонина, Г.В.Королев, В.И.Иржак. *Высокомол. соединения*, **31A**, 485 (1989)
210. М.Е.Соловьев, А.Б.Раухваргер, А.Р.Басаев, А.Н.Привалов, В.И.Иржак, Г.В.Королев, Л.И.Махонина. *Высокомол. соединения*, **34A**, 127 (1992)
211. М.Е.Соловьев. Дис. д-ра физ.-мат. наук. ИХФ им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, 1994
212. R.H.W.Wientjes, R.J.J.Jongschaap, M.H.G.Duits, J.Mellema. *J. Rheol.*, **43**, 375 (1999)
213. S.M.Chitanvis. *Phys. Rev. E*, **58**, 3469 (1998)
214. A.Eckstein, J.Suhm, C.Friedrich, R.D.Maier, J.Sassmannshausen, M.Bochmann, R.Mulhaupt. *Macromolecules*, **31**, 1335 (1998)
215. Ю.А.Ольхов, С.М.Батулин, В.И.Иржак. *Высокомол. соединения*, **38A**, 849 (1996)
216. В.Г.Ростиашвили, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Стеклование полимеров*. Химия, Ленинград, 1987
217. Г.В.Козлов, Д.С.Сандитов. *Анггармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров*. Наука, Новосибирск, 1994
218. В.А.Каргин, Г.Л.Слонимский. *Краткие очерки по физикохимии полимеров*. Химия, Москва, 1967

RELAXATION PROPERTIES OF POLYMERS AND THE PHYSICAL NETWORK MODEL

V.I.Irzhak

Institute for Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515-3588

The role of physical network in the dynamics of macromolecules is considered. It is shown that experimental data are often inconsistent not only quantitatively but also qualitatively with the results obtained in terms of the widespread reptation model, based on the concept of entanglement network. Evidence is given indicating that the network of physical bonds is the governing factor in the dynamics of macromolecules.

Bibliography — 218 references.

Received 17th September 1999