

Безрастворные методы определения молекулярно-массового распределения полимеров

В.И.Иржак

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

Рассмотрены известные к настоящему времени методы оценки молекулярно-массового распределения полимеров в блоке, основанные на анализе кривой течения расплавов, частотной зависимости релаксационного модуля, формы кривой спада свободной индукции (метод импульсного ядерного магнитного резонанса), температурной зависимости податливости в области плато высокоэластичности (термомеханический анализ).

Библиография — 121 ссылка.

Оглавление

I. Введение	780
II. Прямая задача	780
III. Связь реологических свойств полимеров с их молекулярно-массовым распределением	782
IV. Методы, основанные на динамических измерениях	783
V. Метод спин-спиновой релаксации (импульсный ЯМР)	784
VI. Термомеханический метод	785
VII. Заключение	787

I. Введение

Важными структурными характеристиками, определяющими целый ряд физических свойств полимеров, являются молекулярная масса (ММ) и молекулярно-массовое распределение (ММР).

Для измерения ММ применяют разнообразные методы, но лишь немногие из них могут быть использованы для оценки ММР. Самым распространенным является метод гель-проникающей хроматографии (ГПХ),¹ отличающийся простотой и быстротой определения, надежностью и сравнительно низкой стоимостью. Другие методы, в частности, основанные на фракционировании полимера, требуют много времени. В основе всех методов лежит анализ свойств разбавленных растворов. Поэтому ММР многих нерастворимых полимеров вообще невозможно оценить (это относится, например, к сетчатым полимерам, для которых желательно знать распределение линейных цепей, связывающих узлы, по размерам). Правда, разработан метод, основанный на деструкции полимеров.² Однако он не нашел практического применения, во-первых, из-за трудоемкости, а во-вторых, из-за того, что для его реализации необходимо предварительно установить механизм деструкции, а это само по себе — достаточно сложная задача.

Предпринимались попытки использовать релаксационные свойства блочных полимеров для определения ММР. Для этого проводили исследования по установлению связи между ММР и спектром времен релаксации полимера. Анализу таких исследований, проведенных в последние 30 лет, посвящена данная работа.

К настоящему времени появилось несколько кратких обзоров, в которых рассмотрены работы по оценке ММР на основе анализа релаксационных свойств полимеров.^{3–10} Однако акцент в них ставился, как правило, на одном из методов, и сравнительной оценки различных подходов не давалось.

II. Прямая задача

Чтобы найти функцию ММР по релаксационным данным, необходимо знать зависимость релаксационных свойств полимеров от их ММР. Эта задача ставилась достаточно давно,^{11–17} однако однозначного решения до сих пор не найдено. Поэтому широкое распространение получили правила суммирования вклада фракций полимеров в релаксационные свойства. Теоретические предпосылки для такого суммирования можно найти главным образом в теории рептации.^{14, 17, 18} Например, для временной зависимости релаксационного модуля $G(t)$ предлагается выражение¹⁸

$$G(t) = G_0 \phi(t) \mu(t),$$

где G_0 — модуль упругости на плато высокоэластичности; функция $\phi(t)$ учитывает процесс обновления трубки, $\mu(t)$ — вероятность того, что движение произвольно выбранного сегмента полимерной цепи ограничено деформированной трубкой; для монодисперсной системы

$$\mu(t) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{p=1,3,\dots} p^{-2} \exp\left(-\frac{p^2 t}{\lambda}\right) \equiv \mu_1\left(\frac{t}{\lambda}\right),$$

В.И.Иржак. Доктор химических наук, заведующий лабораторией релаксации полимерных матриц ИПФХ 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 24 марта 2000 г.

где p — индекс суммирования (нечетное число), t — текущее время, λ — максимальное время релаксации в модели Дои–Эдвардса,¹⁷ для бинарной смеси справедливо линейное правило суммирования по весовым долям w_i каждого из компонентов

$$\mu(t) = w_1 m\left(\frac{t}{\lambda_1}\right) + w_2 m\left(\frac{t}{\lambda_2}\right).$$

Аналогичное линейное правило использовано в работах^{19–21}.

Более сложная зависимость $G(t)$, основанная на модели двойной рептации, предлагается в работах^{22–25}

$$G(t) = \left(\sum_i w_i G_i^{1/2}(t) \right)^2.$$

Эмпирическим обобщением временных зависимостей релаксационного модуля стало соотношение²⁶

$$G(t) = G_0 \left(\int_{\ln M_e}^{\infty} F^{1/\beta}(t, M) w(M) d \ln M \right)^{\beta}. \quad (1)$$

Здесь $F(t, M)$ — функция, описывающая релаксационное поведение фракции полимера с ММ, равной M , t — текущее время, β — параметр, характеризующий правило смешения, M_e — ММ цепи между зацеплениями.

Авторы работы²⁶ сравнили результаты, полученные с использованием различных теоретических моделей, с экспериментальными данными по релаксационному поведению бинарных смесей полистирола. Было показано, что зависимость (1) выполняется наилучшим образом при $\beta = 3.84$ практически независимо от вида выбранной функции $F(t, M)$. В работе наряду с теоретическими моделями^{18, 22–25} сопоставляли ступенчатую,²⁷ экспоненциальную²⁸ функции, а также найденную эмпирически из данных по релаксации монодисперсных образцов функцию, содержащую конечное число (до 25) экспоненциальных членов с эмпирически же установленным спектром времен релаксации,²⁹ так называемым BSW-спектром. Оказалось, что ни одна из рассмотренных моделей не может адекватно описать кривые релаксации не только для смесей, но даже и для монодисперсных полимерных систем. Этот вывод согласуется с выводами работы³⁰, в которой результаты, полученные с использованием модели Дои–Эдвардса, сопоставляли с экспериментальными данными, полученными для монодисперсных образцов полистирола.

Эмпирические правила смешения, установленные главным образом при анализе релаксационных свойств бинарных смесей монодисперсных полимеров, применяют к спектру времен релаксации $H(\lambda)$ (λ — время релаксации), определяемому соотношением

$$G(t) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} H(\lambda) \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) d\lambda.$$

Наиболее простой вид имеет предложенное в работе³¹ соотношение

$$H(\lambda) = \sum_{i=1}^N w_i H_i\left(\frac{\lambda}{A_i}\right),$$

где $H_i(\lambda)$ — спектр времен релаксации монодисперсного полимера; A_i — фактор сдвига, обусловленный межмолекулярным взаимодействием макромолекул (такое взаимодействие облегчает релаксацию более высокомолекулярных и затрудняет релаксацию более низкомолекулярных компонентов). Попытка в полной мере учесть эти взаимодействия приводит к сложным формулам^{32–34}

Таблица 1. Характеристики компонентов и параметры A_i и B_i уравнения (2) для бинарной смеси макромолекул полистирола.³⁹

M_1	M_2	w_2^a	B_2	A_1	A_2
38900	427000	0.00	0.000	1.00	—
38900	427000	0.01	0.003	1.06	0.030
38900	427000	0.03	0.005	1.17	0.045
38900	427000	0.05	0.007	1.50	0.060
38900	427000	0.10	0.020	1.78	0.070
38900	427000	0.20	0.050	2.89	0.110
38900	427000	0.40	0.170	3.89	0.230
38900	427000	1.00	1.000	—	1.000
23400	2810000	0.01	0.00100	0.90	0.00023
38900	2810000	0.01	0.00080	1.10	0.00100
72400	2810000	0.01	0.00055	1.00	0.00650
124000	2810000	0.01	0.00040	1.20	0.04000

^a $w_1 + w_2 = 1$.

$$H(\lambda) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N w_i w_j H_{ij}\left(\frac{\lambda}{A_{ij}}\right),$$

$$H(\lambda) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N w_i w_j w_k H_{ijk}\left(\frac{\lambda}{A_{ijk}}\right),$$

которые вряд ли найдут практическое применение.

Столь же сложно соотношение^{35, 36}

$$H(\lambda) = \sum_{i=1}^N B_i H_i\left(\frac{\lambda_i}{A_i}\right), \quad (2)$$

где $B_i = w_i^2 + w_i \sum_{j=i+1}^N a_{ij} w_j$ — фронт-фактор, предложенный в работах^{37, 38} и являющийся функцией ММ; $H_i\left(\frac{\lambda_i}{A_i}\right)$ — BSW-спектр, а именно²⁹

$$H(\lambda_i) = n \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_{\max}} \right)^n h\left(1 - \frac{\lambda_i}{\lambda_{\max}}\right),$$

n — константа ($n < 1$), h — ступенчатая функция Хевисайда.

В качестве примера в табл. 1 приведены значения параметров уравнения (2), полученные в работе³⁹. Как видно, параметры A_i и B_i зависят от состава композиции, ее ММ и соотношения ММ компонентов. Оказалось также, что все эти характеристики влияют на значение максимального времени релаксации каждого из компонентов. Примером такого влияния могут служить данные работы⁴⁰ (табл. 2), в которой релаксацию полимерных цепей изучали методом инфракрасного дихроизма.

Таблица 2. Максимальное время релаксации цепей (с) в бинарной смеси дейтерированного и гидрогенизированного полизопрена.⁴⁰

Содержание высокомолекуляр-ного компонента, об. %	λ_L (смесь H + L)	λ_M (смесь L + M)	λ_H (смесь M + H)
10	20	2.8	50
20	60	3.5	70
30	120	4.5	130
50	150	6.4	160
75	180	6.7	186
100	210	7.0	210

Примечание. Принятые обозначения: H — компонент с высокой ММ ($370 \cdot 10^3$), M — компонент со средней ММ ($125 \cdot 10^3$), L — компонент с низкой ММ ($53 \cdot 10^3$).

Общего правила, позволяющего перейти от релаксационных свойств монодисперсных полимеров к релаксационным свойствам полидисперсных, нет до сих пор. В немалой степени это обусловлено отсутствием теории, способной адекватно описать динамическое поведение полимерных систем.⁴¹ Очевидно, что отсутствие однозначного решения прямой задачи — получения релаксационного спектра на основе некоторой модели или исходя из релаксационных свойств известной смеси монодисперсных фракций — крайне затрудняет решение обратной задачи — нахождение ММР полидисперсного полимера по его релаксационным характеристикам.

III. Связь реологических свойств полимеров с их молекулярно-массовым распределением

Изучению связи между ММР и вязкостью (η) полимерных расплавов и концентрированных растворов уделялось много внимания.^{12, 42} Как правило, эту задачу пытались решить путем установления соотношения между вязкостью и ММ: среднечисленной (\bar{M}_n), средневесовой (\bar{M}_w), более высоких степеней усреднения (\bar{M}_z), и даже их комбинации (например, $\bar{M}_n \bar{M}_z / \bar{M}_w$).

За этими подходами не стояло никаких теоретических представлений. Столь же необоснованы попытки представить связь между вязкостью и ММР в виде

$$\eta \propto \left(\sum_i M_i^x \right)^{1/\alpha},$$

где α отражает зависимость вязкости от ММ монодисперсного полимера,

$$\eta \propto M^\alpha.$$

Попытка найти физически обоснованный метод установления связи между реологическими свойствами полимерной системы и ММР была предпринята в работе⁴³. Подход базировался на следующих предположениях: спектр времен релаксации ограничен максимальным временем $\lambda_{\max}(\dot{\gamma})$, где $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига; максимальное время релаксации обратно пропорционально скорости сдвига; на максимальное время релаксации данной макромолекулы влияет наличие полимера с ММ, меньшей по сравнению с ММ рассматриваемой макромолекулы; спектр времен релаксации данной макромолекулы не зависит от характера полидисперсности полимера.[†]

Исходя из этих предположений, авторы статьи⁴³ получили формулу, связывающую функцию ММР с вязкостью фракций полимера

$$\sum_{i=m+1} w_i = \left[\left(\frac{\eta_{m+1}}{K} \right)^{1/3.4} - \left(\frac{\eta_m}{K} \right)^{1/3.4} \right] (M_{m+1} - M_m)^{-1}, \quad (3)$$

где w_i — весовая доля фракции полимера с ММ, равной M_i , η_m — вязкость полимера с ММ, равной M_m , K — коэффициент в уравнении связи между вязкостью монодисперсного полимера и его ММ

$$\eta = KM^{3.4}.$$

Отсюда

$$w_m = \left(\frac{1}{K} \right)^{1/3.4} \left(\frac{\eta_m^{1/3.4} - \eta_{m-1}^{1/3.4}}{M_m - M_{m-1}} - \frac{\eta_{m+1}^{1/3.4} - \eta_m^{1/3.4}}{M_{m+1} - M_m} \right). \quad (3a)$$

[†] Данное предположение представляется не вполне справедливым для систем с зацеплениями.

Авторы работы⁴⁴ использовали выражение (3а) для анализа ряда бинарных смесей и промышленных образцов полистирола. Показано, что индексы полидисперсности

$$\gamma = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n},$$

определенные реологическими методами и с помощью ГПХ, дают близкие результаты.

Физическое обоснование реологического подхода дано Малкиным и Тейшевым.^{45–47} В его основу было положено открытое Виноградовым⁴⁸ явление срыва течения монодисперсных полимеров, которое можно выразить соотношением

$$\eta(\dot{\gamma}) = \begin{cases} \eta_0 & \text{при } \tau \leq \tau_s \\ \tau_s / \dot{\gamma} & \text{при } \tau > \tau_s. \end{cases}$$

Здесь η_0 — наибольшая ньютоновская вязкость, τ_s — напряжение, при котором происходит срыв течения полимера.

Исходя из известного соотношения

$$\eta_0 = KM^a,$$

Малкин и Тейшев получили формулу^{45, 46}

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left[\int_0^{\dot{\gamma}} (KM^a)^{1/a} f(M) dM + \left(\frac{\tau_s}{\dot{\gamma}} \right)^{1/a} \int_{M(\dot{\gamma})}^0 f(M) dM \right]^a, \quad (4)$$

где предел интегрирования

$$M(\dot{\gamma}) = \left(\frac{\tau_s}{K \dot{\gamma}} \right)^{1/4},$$

$f(M)$ — функция ММР.

Использование формулы (4) возможно, если функция ММР унимодальная и включает небольшое число параметров (в статье⁴⁶ анализировали распределение Бизли, нормальную логарифмическую и другие двухпараметрические функции распределения). В этом случае кривая течения достаточно чувствительна к параметрам распределения.

В работе⁴ расчет функции ММР основан на другом виде кривой течения, а именно

$$\eta(\dot{\gamma}) = \begin{cases} \eta_0 & \text{при } \tau \leq \tau_s \\ \dot{\gamma}^{-v} & \text{при } \tau > \tau_s, \end{cases}$$

где τ_s (соответственно $\dot{\gamma}_s$) определяет точку перехода от ньютоновского характера течения к неニュтоновскому, v — показатель степени в степенном законе течения жидкости

$$\eta \propto \dot{\gamma}^{-v}.$$

Положение этой точки зависит от ММ полимера.

Методика расчета функции ММР зависит от того, какое правило суммирования вязкости принято. В качестве возможного рассмотрено следующее:

$$\lg \eta = w_1 \lg \eta_1 + w_2 \lg \eta_2.$$

Используя это правило, можно найти связь между интегральной функцией ММР $F(M)$ и параметрами кривой течения в виде

$$F(M) = 1 + \frac{1}{v} \frac{d \ln \eta}{d \ln \dot{\gamma}} \Big|_{\dot{\gamma}=g(M)},$$

где функция $g(M)$ устанавливает связь между скоростью сдвига, молекулярной массой полимера и параметром v .

Более общее правило суммирования

$$\eta^{1/a} = w_1 \eta_1^{1/a} + w_2 \eta_2^{1/a},$$

приводит к формуле

$$F(M) = 1 + \frac{1}{v} \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)^{1/a} \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_s} \right)^{v/a} \frac{d \ln \eta}{d \ln \dot{\gamma}} \Big|_{\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_s m^{-a/v}},$$

где

$$m = \frac{M}{M_w}.$$

В монографии⁴ приведены алгоритм и программа компьютерного расчета ММР с использованием двух последних формул. Заметим, что показатель степени a — величина достаточно неопределенная. Анализ, выполненный в работе⁴⁹, показал, что a зависит от скорости сдвига (и частоты): он уменьшается от значений 3–5, характерных для низких скоростей (наибольшая ньютоновская вязкость), до 0 при высоких скоростях (наименьшая вязкость). Более того, a зависит также и от ММР полимера (эмпирическое правило)

$$a = \beta_0 + \beta_1 \left(\frac{M_h}{M_l} \right), \quad (5)$$

где $\beta_0 = 3.39 \pm 0.37$, $\beta_1 = 0.03 \pm 0.04$, M_h и M_l — соответственно высокое и низкое значение ММ бинарной смеси полимеров. Значения коэффициентов уравнения (5) в определенной степени меняются также в зависимости от типа полимера.

Авторы работ^{44, 46} считают, по-видимому, не без оснований, что реологический подход вряд ли может быть использован для характеристики функции ММР произвольного вида, однако в монографии⁴ на этот счет более оптимистические выводы.

IV. Методы, основанные на динамических измерениях

Попытки использовать частотные зависимости действительной и мнимой частей релаксационного модуля упругости для определения ММР полимеров предпринимались давно. По-видимому, первые работы в этом направлении можно отнести к 1957 г.^{50–52} В основе данного подхода лежат теоретические или эмпирические соотношения между спектром времен релаксации и ММ полимеров^{12, 13, 53} (см. также раздел II).

Наиболее простым вариантом теории динамики полимерных цепей является хорошо известная однокепочечная модель Рауза, и именно она лежит в основе работ Ниномия.^{31, 50–52, 54, 55} Позднее⁵⁶ исследователи обращались к модели Дои–Эдвардса, в которой межцепное взаимодействие учитывается как взаимное переплетение цепей (заплеление), ограничивающее, главным образом, их латеральное перемещение.

Исследования, выполненные с использованием монодисперсных образцов различных полимеров и их (в основном бинарных) смесей^{26, 39, 40, 57–61} показали следующее.

Частотные зависимости действительной части релаксационного модуля упругости полимера с узким ММР $G'(\omega)$ в логарифмических координатах практически совпадают в области высоких частот (плато высокоэластичности); сильное различие наблюдается на низкочастотных «хвостах», где реализуется зависимость

$$G'(\omega) \propto \omega^2.$$

Совмещения «хвостов» можно достичь при использовании фактора сдвига, величина которого пропорциональна ММ в некоторой степени; принято считать,^{12, 13, 62, 63} что значение показателя степени находится в интервале от 3.4 до 3.7.

Частотные зависимости мнимой части релаксационного модуля упругости $G''(\omega)$ характеризуются наличием макси-

мума, положение которого зависит от ММ полимера в той же мере, как и низкочастотные «хвосты» кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$.

Фракции полимеров в бинарных смесях проявляют аналогичные релаксационные свойства, однако полного совпадения с поведением однокомпонентных систем нет: низкочастотные «хвосты», относящиеся к более высокомолекулярному компоненту, сдвигаются в сторону высоких частот, относящиеся к низкомолекулярному компоненту — в сторону низких частот.

Этот эффект связывают с наличием межцепного взаимодействия (coupling effect, nematic interaction),^{39, 40, 64–68} которое проявляется также и в том, что низкомолекулярные цепи (даже олигомеры) ориентируются в среде ориентированной высокомолекулярной матрицы.

Отметим, что даже в отсутствие межмолекулярного взаимодействия такой сдвиг частот должен иметь место. Действительно, пусть релаксационные свойства будут определяться только одним временем релаксации, зависящим, естественно, от ММ полимерной фракции. Тогда действительная часть релаксационного модуля упругости для бинарной смеси при $\omega \rightarrow 0$ имеет вид

$$G'(\omega) = w_1 \frac{\omega^2 \lambda_1^2}{1 + \omega^2 \lambda_1^2} + w_2 \frac{\omega^2 \lambda_2^2}{1 + \omega^2 \lambda_2^2} \rightarrow \omega^2 (w_1 \lambda_1^2 + w_2 \lambda_2^2).$$

Очевидно, при $\lambda_1 > \lambda_2$ будет наблюдаться именно этот эффект: сдвиг релаксационного модуля упругости высокомолекулярной фракции в сторону высоких частот и, наоборот, — сдвиг релаксационного модуля упругости низкомолекулярной фракции в сторону низких частот. Аналогичное соотношение справедливо и для $G''(\omega)$ при $\omega \rightarrow 0$

$$G''(\omega) = w_1 \frac{\omega \lambda_1}{1 + \omega^2 \lambda_1^2} + w_2 \frac{\omega \lambda_2}{1 + \omega^2 \lambda_2^2} \rightarrow \omega (w_1 \lambda_1 + w_2 \lambda_2).$$

На рис. 1 приведены соответствующие кривые, иллюстрирующие сказанное выше. Вместе с тем нельзя исключить и прямого взаимного влияния фракций друг на друга (см. табл. 2).

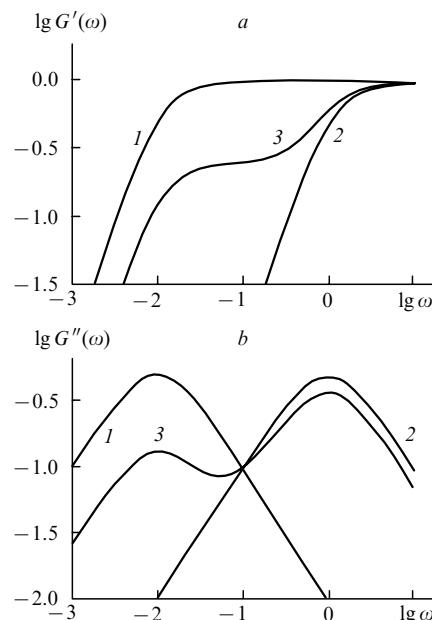


Рис. 1. Частотные зависимости действительной (a) и мнимой (b) частей релаксационного модуля упругости образцов, характеризуемых единственными временами релаксации 100 (1) и 1 усл. ед. (2), а также их смеси, содержащей 25% первого компонента (3).

Особенностью кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в случае бинарных смесей является то, что высоты плато высокозластичности в первом случае и пика — во втором зависят от относительной концентрации компонентов. На кривых $G'(\omega)$ (как и на кривой $G(t)$) появляется «ступенька»; кривые $G''(\omega)$ характеризуются наличием двух пиков, соотношение высот которых зависит от соотношения компонентов в смеси.

Однако данные о связи между высотами пиков и концентрацией компонентов противоречивы. Разные авторы используют различные формулы. Так, в работе⁶⁹ предлагается линейная зависимость

$$G(t) = w_1 G_1 \left(\frac{t}{d_1} \right) + w_2 G_2 \left(\frac{t}{d_2} \right);$$

происхождение параметра d связывают с эффектом взаимодействия (coupling effect).

Предлагают и иные правила суммирования, главным образом квадратичных функций.^{13, 70–72} Например, исходя из представления о том, что каждую фракцию можно характеризовать соответствующей ее ММ частотой, ниже которой вкладом этой фракции в релаксационный модуль можно пренебречь, авторы работы²⁶ разработали процедуру определения ММР с учетом квадратичной зависимости действительной части релаксационного модуля упругости от концентрации высокомолекулярного компонента. Вклад каждой фракции составляет

$$w_i = \left[\frac{G'(\omega_i)}{G_0} \right]^{1/2}.$$

Сопоставление полученных таким образом результатов с данными ГПХ показало,²⁷ что для бинарных смесей динамический метод менее точен, чем реологический, базирующийся на анализе кривой течения.

В работах^{44, 49} для оценки ММР предложено использовать величину комплексной вязкости $\eta^*(\omega)$:

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sqrt{(G'(\omega))^2 + (G''(\omega))^2}}{\omega}.$$

В высокочастотной области (при $\omega \rightarrow \infty$) комплексная вязкость уменьшается приблизительно как ω^{-2} , в области малых частот (при $\omega \rightarrow 0$) она принимает предельное значение, соответствующее наибольшей ньютоновской вязкости; именно в области малых частот наблюдается наиболее сильная зависимость $\eta^*(\omega)$ от ММР полимерного расплава, и показатель a (см. уравнения (4) и (5)) имеет максимальное значение. Таким образом, частотная зависимость вязкости аналогична зависимости вязкости от скорости сдвига, что соответствует правилу Кокса — Мерца.¹²

Сопоставление различных подходов к решению задачи об определении ММР привело к заключению,⁴⁴ что наилучший результат удается получить именно путем анализа частотной зависимости комплексной вязкости; действительная часть релаксационного модуля упругости дает завышенные, а мнимая часть — заниженные оценки.

Одним из распространенных методов исследования релаксационных свойств полимеров является изучение релаксации диэлектрических свойств, связь которых с ММР анализировали в работах^{73–77} (в качестве объекта исследования использовали *цис*-полиизопрен). Было показано, что в этом случае можно довольно просто предсказать характер диэлектрических потерь, если заданы автокорреляционная функция одиночной цепи, правило смешения и ММР. Проблемы возникают при рассмотрении обратной задачи. В работе⁷⁷ сделана попытка найти функцию ММР из данных по диэлектрической релаксации, используя метод регуляризации по Тихонову, который ранее применяли для получения спектров времен релаксации.^{78, 79} При этом предполагалось,

что правило смешения подчиняется линейному закону, а функция ММР описывается уравнением Флори — Шульца

$$f(M) \propto M^v \exp\left(-\frac{M}{M_n}\right).$$

Информацию о ширине ММР дает анализ эффективного времени релаксации⁸⁰ в области низких частот, другими словами, низкочастотных «хвостов» кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$. Действительно, если принять, что время релаксации моно-дисперсного полимера зависит от его ММ

$$\lambda = KM^a,$$

то при $\omega \rightarrow 0$

$$G'(\omega) \approx G_0 \omega^2 \sum_i w_i \lambda_i^2 = G_0 \omega^2 K^2 \sum_i w_i M_i^{2a},$$

$$G''(\omega) \approx G_0 \omega K \sum_i w_i M_i^a.$$

Отсюда

$$\langle \lambda \rangle_2 \equiv \frac{G'(\omega)}{G''(\omega)} = \omega K \frac{\sum_i w_i M_i^{2a}}{\sum_i w_i M_i^a} = \omega K \langle M^a \rangle_2,$$

$$\langle \lambda \rangle_1 \equiv \frac{G''(\omega)}{G_0} = \omega K \sum_i w_i M_i^a = \omega K \langle M^a \rangle_1.$$

Индексы 2 и 1 при средних значениях λ и ММ соответствуют разным степеням усреднения: большей в первом случае и меньшей — во втором. Отношение таких усредненных величин может служить мерой ширины распределения по ММ. Этот алгоритм аналогичен алгоритму, принятому для оценки ширины ММР, — среднемассовая и среднечисленная ММ, и их отношение как индекс полидисперсности, только в последнем случае a равно 1 (в релаксационном методе $a \approx 3–4$).

Безусловно, надо иметь в виду, что даже для моно-дисперсных полимеров характерно наличие спектра времен релаксации, причем, как правило, этот спектр тем шире, чем выше значение ММ.²⁹

V. Метод спин-спиновой релаксации (импульсный ЯМР)

Для анализа ММР линейных полимеров использовали как реологический, так и релаксационный подходы. Стационарное течение не может быть реализовано в случае полимерных сеток. Однако из анализа данных по релаксации напряжения, особенно частотных зависимостей можно получить сведения об ММР цепей сетчатого полимера. Такая работа была выполнена с применением импульсного метода спин-спиновой релаксации.^{81–89}

Зависимость спада свободной индукции от времени при достаточно высокой температуре ($T > T_g + 100$) определяется выражением

$$G(t) = \int_1^{N\pi/2} \int_0^\pi \{ [g(N, \theta, t) P(N) \sin \theta] d\theta \} dN, \quad (6)$$

где N — число сегментов (длина цепи), θ — угол между вектором, соединяющим концы цепи и направлением внешнего магнитного поля,

$$g(N, \theta, t) \approx \exp \left[-\omega_1^2 (3 \cos^2 \theta - 1)^2 t^2 \frac{\ln N}{N^2} \right],$$

ω_1 — второй момент линии спада свободной индукции, выраженный в единицах частоты.

Спад свободной индукции характеризуется наличием длинной медленно спадающей компоненты, начальный участок которой содержит информацию об ММР, а конечный —

пропорционален средней длине участка цепи между зацеплениями и обратно пропорционален текущему времени t . Отсюда следует, что таким образом можно оценить ММР тех цепей, длина которых меньше длины участка цепи между зацеплениями N_0 . Экспериментально показано,⁸⁵ что $N_0 \approx 10^5$ сегментов. Следует отметить, что размер сегмента не определен независимым методом, и это обстоятельство вносит некоторую неопределенность в результаты. Однако даже предположив, что сегмент представляет собой звено цепи, можно применять данный метод к линейным полимерам, ММ которых значительно превышает 10^6 .

Существенным результатом цикла работ^{85–89} оказалось то, что формулу (6) можно использовать для оценки ММР межзузловых цепей в сетчатых полимерах. На релаксацию достаточно длинных цепей (число сегментов $N > 10$) при $T > T_g + 100$ межмолекулярное взаимодействие практически не влияет.^{85–89} Следовательно, кривая спада свободной индукции характеризует ММР межзузловых цепей. В этом случае интеграл от функции $G(t)$ может быть представлен в линеаризованной форме

$$F(t) = \int_0^t t_1 G(t_1) dt_1 \approx -0.03 \langle N^2 \rangle + \langle N \rangle t \frac{\pi}{2\sqrt{3}}.$$

Коэффициенты этого уравнения определяют индекс полидисперсности цепей сетки γ_n :

$$\gamma_n = \frac{\bar{M}_{nw}}{\bar{M}_{nn}} = \frac{\langle N^2 \rangle}{\langle N \rangle^2}$$

(индекс n указывает на то, что речь идет о цепях сетки).

Таким образом, анализ кривой спада свободной индукции позволяет оценить ММР как линейных полимеров, так и цепей сетки.

Теоретические выводы были экспериментально подтверждены на примере политетрагидрофурана с концевыми изоцианатными группами.⁹⁰ Образование сетки в этом случае происходило за счет реакции тримеризации,⁹¹ что должно было обеспечивать идентичность ММР исходного преполимера и межзузловых цепей. Сопоставление данных по ММР макромолекул политетрагидрофурана, полученных методом ГПХ, и цепей сетки, полученных методом ЯМР, позволило сделать вывод о работоспособности последнего метода.

В работах^{88, 92–94} с помощью импульсного ЯМР были изучены ММР цепей сетки различных полимеров в зависимости от условий синтеза⁸⁸ и эволюция ММР в процессах старения,⁹² при термической^{92, 93} и механической⁹⁴ деструкции.

Ограничение применимости метода ЯМР для оценки ММР цепей редких полимерных сеток обусловлено тем, что зацепления проявляют себя как химические узлы, а это приводит к анизотропии молекулярного движения сегментов цепей. Данное ограничение носит такой же характер, как и в случае определения равновесного модуля эластичности сеток: в редких сетках число узлов равно сумме химических (ковалентных узлов) и топологических зацеплений.^{95–102}

В густосшитых сетках эффективное диполь–дипольное взаимодействие определяется не только взаимодействием протонов, принадлежащих одной и той же цепи, как это заложено в теорию; существенный вклад также вносит взаимодействие протонов, принадлежащих различным цепям. Это обстоятельство накладывает определенные ограничения на применимость метода ЯМР. Наконец, необходимо иметь в виду, что рассмотренная модель сетки имеет простую топологию — цепи, соединенные три- или тетрафункциональными узлами, — тогда как в реальной сетке имеются цепи, присоединенные одним концом («хвосты»), малые циклы, золь-фракция и другие дефекты, обуславливающие существенную неопределенность спектров времен релаксации полимера.^{95, 103, 104}

VI. Термомеханический метод

Традиционно термомеханические кривые полимеров анализируют, исходя из представления о спектре времен релаксации и их (времен) температурной зависимости.¹² Именно такой подход использован для объяснения открытой Каргинским и Слонимским¹⁰⁵ связи между температурной зависимостью протяженности плато высокомодульности и ММ линейных полимеров, а также такого важного соотношения, как формула Вильямса–Ланделла–Ферри.¹³ Именно релаксационная природа процесса деформирования обуславливает «чувствительность» формы термомеханической кривой к полидисперсности полимера.¹⁰⁶

Решение прямой задачи — теоретическое определение температуры начала течения линейного полимера T_f в условиях термомеханического анализа (ТМА), исходя из структуры и ММ линейного полимера, — было предложено в работе¹⁰⁷, авторы которой, однако, достаточно пессимистически отнеслись к возможности использования ТМА для определения ММР полимера.

Вместе с тем в работах^{108, 109} была показана такая возможность. Обоснование подхода, основанное на модели сетки физических связей,^{41, 114} было предложено в работах^{110–113}.

Наиболее очевидным образом величину релаксационного модуля (податливости или деформации при заданном напряжении) можно связать с ММР полимера, используя классическую теорию высокомодульности сеток и температурную зависимость концентрации физических узлов. Именно эта идея была рассмотрена в работе¹¹⁰. Однако анализ¹¹² показал, что в достаточно узком температурном интервале (от температуры стеклования до температуры текучести) в случае линейных полимеров или температуры выхода на равновесный модуль в случае ковалентных сеток (протяженность плато высокомодульности), концентрация узлов, образованных слабыми межмолекулярными связями, не может сильно меняться. Гораздо более сильной является температурная зависимость времени жизни узлов, а также температурно-временная зависимость релаксации конформации полимерных цепей. Независимо от деталей физической картины кинетический закон может быть с достаточной точностью выражен ступенчатой функцией.¹¹⁰ Релаксация протекает в узком интервале времен вблизи значения характерного времени релаксации, которое связано с ММ макромолекулы или межзузловой цепи сетки.

Если рассматривать механические свойства системы в соответствии с моделью Кельвина–Фойхта, то справедливыми оказываются следующие соотношения, связывающие функцию $\phi(T)$, которая несет информацию об ММР, с податливостью (деформацией):

для линейного полимера

$$\phi(T) = \frac{J_T - J_0}{J_T}, \quad (7)$$

для сетчатого полимера

$$\phi(T) = \frac{J_T - J_0}{J_T} \frac{J_{eq}}{J_{eq} - J_0},$$

где J_T , J_{eq} и J_0 — податливость при данной температуре, равновесная податливость (в случае сетчатого полимера) и податливость гипотетического полимера с бесконечно большой ММ соответственно.

Функция $\phi(T)$ представляет собой, по существу, интегральную функцию ММР, выраженную, однако, не через ММ фракции, а через температуру течения цепи с данной ММ

$$\phi(T) = \sum_{i=1}^{\infty} w_i \delta_i(t, T),$$

$$\delta_i(t, T) = \delta[t - \lambda_i(T)] = \begin{cases} 0 & \text{при } t < \lambda_i(T) \\ 1 & \text{при } t \geq \lambda_i(T), \end{cases}$$

$\lambda_i(T)$ — время релаксации конформации цепи. Величина J_0 отражает ту часть температурной зависимости модуля упругости (податливости), на которую не влияют ММ и ММР полимера которая является базовой для расчета функции $\phi(T)$ (см. уравнение (7)).

На рис. 2 приведена схема определения $\phi(T)$ через температурную зависимость деформации (податливости) линейного полимера. Смещение штока по сравнению с дилатометрической кривой 1 позволяет найти величину J_0 (в терминах смещения — h_0 , которую находят как разность между кривыми 2 и 1) и J (пропорциональную h , которую находят как разность между кривыми 3 и 1).

Основной проблемой при использовании метода ТМА является установление соотношения между температурой и ММ, т.е. переход от функции $\phi(T)$ к интегральной функции ММР — $\phi(M)$. Такую связь можно установить, сделав допущение о правиле суммирования. Как и во многих случаях, рассмотренных выше, разумным представляется предположение о том, что время релаксации конформации цепей с данной ММ не зависит от того, является ли эта фракция единственной (монодисперсный полимер) или составляет некоторую долю в смеси из набора фракций (полидисперсный полимер). Как видно, эта проблема является общей для всех методов, которые можно использовать для определения функции ММР.

Задача (если указанное условие выполнено), на первый взгляд, выглядит простой: необходимо найти связь протяженности плато высокоеластичности

$$\Delta T = T_f - T_g$$

с ММ. Однако существуют некоторые трудности при получении такой зависимости. Первая заключается в определении базовой функции, т.е. $J_0(T)$. Для этого необходимо исследовать температурную зависимость деформации модельных образцов полимеров с узким ММР и с большой ММ в области плато высокоеластичности. Обнадеживающим является то обстоятельство, что, как показывает опыт,^{110,113} такая зависимость весьма слабая, и с достаточным приближением можно считать $J_0(T)$ постоянной величиной.

Другая трудность обусловлена тем, что переход от плато высокоеластичности к течению происходит в довольно широком температурном интервале, зависящем как от ММ, так и ММР полимера. Видимо, поэтому предложено несколько формул, определяющих функцию $\Delta T(M)$, например формула Каргина–Слонимского¹⁰⁵ и аналогичные формулы, полученные в работе¹⁰⁹:

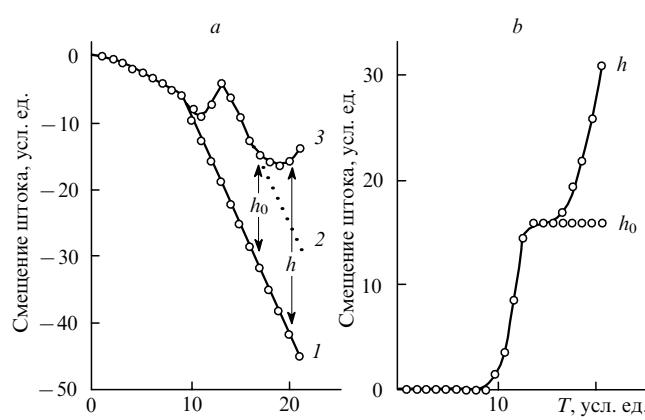


Рис. 2. Кривые смещения штока h при исследовании полимера методом ТМА.

a — вид кривых при записи на ленту самописца, b — разность между величиной смещения и дилатометрической кривой. 1 — дилатометрическая кривая, 2 — гипотетическая кривая для бесконечной ММ, 3 — реальная кривая смещения штока.

для полярных полимеров

$$\lg M = 1.6 + \frac{20\Delta T}{200 + \Delta T},$$

для неполярных полимеров

$$\lg M = 2.0 + \frac{10\Delta T}{100 + \Delta T}.$$

Авторам работы¹¹³ для низкомолекулярных (1500–12000) монодисперсных образцов полиоксиэтиленгликоля удалось получить достаточно резкий переход от плато высокоеластичности к течению и найти калибровочную зависимость в виде

$$\ln M = A + B \left(1 - \frac{T_g}{T} \right). \quad (8)$$

Оказалось, что для широкого круга полимеров $A \approx 3$, $B \approx 17$.

В работе¹¹⁵ предложен метод калибровки, в котором использован полимер с произвольным, но охарактеризованным (например, методом ГПХ) ММР. Для этого интегральную кривую $\phi(M)$ сравнивают с интегральной кривой $\phi(T)$, которая может быть построена в координатах $\phi(T) - T_g/T$. Сопоставление величин ММ и T , соответствующих одному и тому же значению интегральной доли, позволяет найти связь между ММ и температурой, т.е. построить калибровочный график для широкого интервала ММ по одному полимерному образцу.

На рис. 3,а представлена интегральная кривая ММР аморфного полипропилена, на рис. 3,б — зависимость $\phi(T)$ в координатах уравнения (8). Сопоставление значений ММ и T дало возможность построить калибровочную кривую (рис. 3,с). Как видно, результаты, полученные на трех образцах полимера с различной ММ, дают универсальную зависимость типа (8).

Метод ТМА может быть реализован для различных видов нагружения полимерных образцов; в частности, пенетрация и сжатие нашли наиболее широкое распространение.^{106,113}

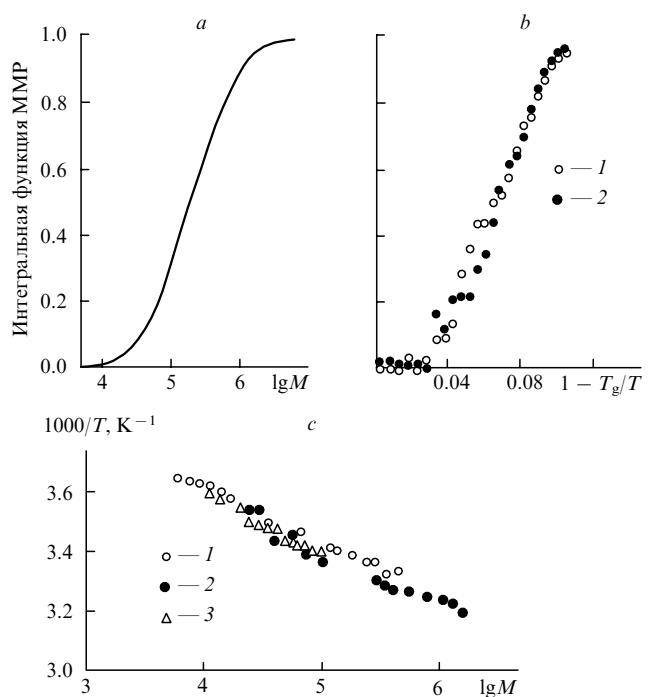


Рис. 3. Интегральные функции ММР (а, б) и калибровочная кривая (с) для аморфного полипропилена.¹¹⁵

a — метод ГПХ, b — метод ТМА; нагрузка на шток, г: 0.5 (1), 2.0 (2). ММ · 10⁻³: a , b — 189; c : 1 — 52, 2 — 189, 3 — 330.

VII. Заключение

Рассмотрение предлагаемых подходов к определению ММР полимеров «безрастворными» методами показывает, что по существу, сколько-нибудь разработанные методы пока отсутствуют. В первую очередь это связано с тем, что сама по себе обратная задача — нахождение спектра времен релаксации и, следовательно, ММР полимера по релаксационным данным — является математически некорректной.^{26, 47, 77–79, 116–118} Попытки ее решения связаны с постулированием или экспериментальным установлением связи некоторого набора времен релаксации (или другого свойства, например вязкости или температуры течения) с ММ полимера. По сути, все изложенные выше подходы сводятся именно к этому. Регуляризационные методы решения некорректных задач¹¹⁹ в применении к проблеме нахождения спектра времен релаксации или, более конкретно, ММР полимера^{77–79, 117, 118} также основаны на некоторых предположениях (см., например, анализ, выполненный в работе⁷⁷).

Без каких-либо предварительных постулатов спектр времен релаксации (BSW-спектр) монодисперсных образцов полистирола получен в работе²⁹ путем анализа релаксационных данных при помощи программы IRIS (см.¹²⁰). В последующих работах найденный таким образом спектр был использован при описании релаксационных свойств полибутадиена.^{38, 39} Эмпирические константы, характеризующие спектр BSW, как и сам набор времен релаксации, не получили никакого теоретического обоснования, и неясно, насколько однозначно, например, полученное разложение функции $G(t)$ по экспонентам.

По-видимому, отсутствие развитой теории, учитывающей эффект взаимного влияния макромолекул с различной ММ, является наиболее серьезным препятствием для развития релаксационного метода определения ММР полимеров. Теория могла бы указать на точное соотношение между ММ и соответствующим временем релаксации (как это дают, например, теории Рауза и Дои–Эдвардса). Эмпирическая зависимость

$$\lambda(M) \propto M^\alpha,$$

где $\alpha \approx 3.4$, подвергается сомнению: имеются серьезные основания (см., например,^{30, 41, 80, 121}) считать, что $\alpha = 4$.

Метод ТМА представляется наиболее многообещающим. Возможно, взаимное влияние макромолекул проявляется сильнее в изотермических (реологических и частотных) экспериментах, чем при определении температурной зависимости деформации. Спектр времен релаксации однозначно характеризует как частотную, так и температурную зависимость релаксационных свойств полимера. Однако, как показывает эксперимент, связь температуры перехода от плато высокоэластичности к течению с ММ полимера значительно более резко выражена, чем связь частоты (времени) этого перехода с ММ.

Дальнейшее развитие «безрастворных» методов откроет перспективы определения ММР полимерных смесей и матриц композиционных материалов, что может стать сильнейшим стимулом для работы в данном направлении.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-33358).

Литература

1. Б.Г. Беленский, Л.З. Виленчик. *Хроматография полимеров*. Химия, Москва, 1978
2. А.А. Берлин, С.А. Вольфсон. *Кинетический метод в синтезе полимеров*. Химия, Москва, 1973
3. M.Fleissner. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **61**, 324 (1992)
4. G.V.Gordon, M.T.Shaw. *Computer Programs for Rheologists*. Hauser Publisher, Munich; Vienna; New York, 1994. Ch. 4. P. 72
5. D.W.Mead. *J. Rheol.*, **38**, 1797 (1994)
6. S.H.Wasserman. *J. Rheol.*, **39**, 601 (1995)
7. H.Braun, A.Eckstein, K.Fuchs, Ch.Friedrich. *Appl. Rheol.*, **6**, 116 (1996)
8. Y.Liu, T.Shaw, W.H.Tuminello. *J. Rheol.*, **42**, 453 (1998)
9. В.И. Иржак. *Высокомол. соединения*, **41Б**, 1063 (1999)
10. V.I.Irzhak. In *Heterophase Polymer Network Materials: Synthesis, Characterization and Properties*. (Ed. B.A.Rozenberg). Gordon and Breach, London, 2000
11. F.Bueche. *Physical Properties of Polymers*. Interscience, New York; London, 1962
12. Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин. *Реология полимеров*. Химия, Москва, 1977
13. Дж.Ферри. *Вязкоупругие свойства полимеров*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1963
14. П. Де Жен. *Идеи скейлинга в физике полимеров*. Мир, Москва, 1982
15. Г.М. Бартенев, А.Г. Бартенева. *Релаксационные свойства полимеров*. Химия, Москва, 1992
16. А.Ю. Гроссберг, А.Р. Хохлов. *Статистическая физика макромолекул*. Наука, Москва, 1989
17. М.Дой, С.Эдвардс. *Динамическая теория полимеров*. Мир, Москва, 1998
18. M.Doi, W.W.Graessley, E.Hefland, D.S.Pearson. *Macromolecules*, **20**, 1900 (1987)
19. W.Graessley, M.Struglinski. *Macromolecules*, **19**, 1754 (1986)
20. M.Rubinstein, E.Hefland, D.Pearson. *Macromolecules*, **20**, 882 (1987)
21. H.Watanabe, M.Tirrell. *Macromolecules*, **22**, 927 (1989)
22. C.Tsenoglou. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **21**, 185 (1987)
23. J.de Cloizeau. *Macromolecules*, **23**, 4678 (1990)
24. J.de Cloizeau. *Macromolecules*, **25**, 835 (1992)
25. P.Cassagnau, J.P.Monfort, G.Marin, P.Monge. *Rheol. Acta*, **32**, 156 (1993)
26. D.Maier, A.Eckstein, Cr.Friedrich, J.Honerkamp. *J. Rheol.*, **42**, 1153 (1998)
27. W.H.Tuminello. *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1339 (1986)
28. C.Tsenoglou. *Macromolecules*, **24**, 1762 (1991)
29. B.Baumgartel, A.Schausberger, H.H.Winter. *Rheol. Acta*, **29**, 400 (1990)
30. В.И. Иржак. *Высокомол. соединения*, **42Б** (9), (2000)
31. K.Ninomiya. *J. Colloid Sci.*, **14**, 49 (1959)
32. W.Prest. *Polym. J.*, **4**, 163 (1973)
33. W.Prest, R.Porter. *Polym. J.*, **4**, 154 (1973)
34. M.Kurata, K.Osaki, Y.Einaga, T.Sugie. *Polym. J.*, **12**, 849 (1974)
35. D.Bogue, T.Masuda, Y.Emaga, S.Onogi. *Polym. J.*, **5**, 563 (1970)
36. J.K.Jackson, H.H.Winter. *Rheol. Acta*, **35**, 645 (1996)
37. A.Schausberger. *Rheol. Acta*, **25**, 596 (1986)
38. J.Jackson, M.de Rosa, H.Winter. *Macromolecules*, **27**, 2426 (1994)
39. J.K.Jackson, H.H.Winter. *Macromolecules*, **28**, 3146 (1995)
40. C.M.Ylitalo, J.A.Kornfeld, G.G.Fuller. *Macromolecules*, **24**, 749 (1991)
41. В.И. Иржак. *Успехи химии*, **69**, 283 (2000)
42. Y.H.Zang, R.Muller, D.Froelich. *Polymer*, **28**, 1577 (1987)
43. B.H.Bersted, J.D.Slee. *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2631 (1977)
44. W.H.Tuminello, N.Cudre-Mauroux. *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1496 (1991)
45. А.Я. Малкин, А.Е. Тейшев. *Высокомол. соединения*, **29А**, 2230 (1987)
46. А.Я. Малкин, А.Е. Тейшев. *Высокомол. соединения*, **30А**, 175 (1988)
47. A.Y.Malkin, A.E.Teishev. *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1590 (1991)
48. Г.В. Виноградов. *Высокомол. соединения*, **13А**, 294 (1971)
49. Y.Liu, M.T.Shaw. *J. Rheol.*, **42**, 267 (1998)
50. K.Ninomiya, H.Fujita. *J. Colloid Sci.*, **12**, 204 (1957)
51. K.Ninomiya, H.Fujita. *J. Polym. Sci.*, **24**, 233 (1957)
52. K.Ninomiya, H.Fujita. *J. Phys. Chem.*, **61**, 814 (1957)
53. С.Я. Френкель, Г.М. Бартенев. *Физика полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
54. K.Ninomiya. *J. Colloid Sci.*, **17**, 759 (1962)
55. K.Ninomiya, J.D.Ferry. *J. Colloid Sci.*, **18**, 421 (1963)
56. S.Wu. *Polym. Mater. Sci.*, **50**, 43 (1984)

57. S.Onogi, T.Masuda. *Kobunshi*, **17**, 640 (1968); РЖХим, **5**, 5C82 (1969)
58. Г.В.Виноградов. *Механика полимеров*, (1), 160 (1975)
59. M.Rubinstein, R.H.Colby. *J. Chem. Phys.*, **89**, 5291 (1988)
60. C.Hayes, L.Bokobza, F.Boue, E.Mendes, L.Monnerie. *Macromolecules*, **29**, 5036 (1996)
61. K.Fuchs, C.Friedrich, J.Weese. *Macromolecules*, **29**, 5893 (1996)
62. J.S.Fodor, D.A.Hill. *Macromolecules*, **28**, 1271 (1995)
63. K.Adachi, T.Kotaka. *Macromolecules*, **17**, 120 (1984)
64. W.W.Merrill, M.Tirrell, J.-P.Jarry, L.Monnerie. *Macromolecules*, **22**, 896 (1989)
65. M.Do, D.Pearson, J.Kornfeld, G.G.Fuller. *Macromolecules*, **22**, 1488 (1989)
66. H.Watanabe, T.Kotaka, M.Tirrell. *Macromolecules*, **24**, 201 (1991)
67. U.Seidel, R.Stadler, G.G.Fuller. *Macromolecules*, **27**, 2066 (1994)
68. U.Seidel, R.Stadler, G.G.Fuller *Macromolecules*, **28**, 3739 (1995)
69. T.Fujimoto, M.Dzaki, M.Nagasawa. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **6**, 129 (1968)
70. W.W.Graessley. *Farad. Symp. Chem. Soc.*, **18**, 7 (1983)
71. W.W.Graessley. In *Physical Properties of Polymers*. (Eds J.E.Mark, A.Eisenberg, W.W.Graessley, L.Mandelkern, J.L.Koenig). American Chemical Society, Washington, DC, 1984
72. W.H.Tuminello. *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 645 (1989)
73. Y.Imanishi, K.Adachi, T.Kotaka. *J. Chem. Phys.*, **89**, 7585 (1988)
74. K.Adachi, I.Nishi, S.Itoh, T.Kotaka. *Macromolecules*, **23**, 2550 (1990)
75. K.Adachi, S.Itoh, I.Nishi, T.Kotaka. *Macromolecules*, **23**, 2554 (1990)
76. J.S.Fodor, D.A.Hill. *Macromolecules*, **26**, 5379 (1993)
77. J.S.Fodor, D.A.Hill. *J. Phys. Chem.*, **98**, 7674 (1994)
78. J.Honerkamp, J.Weese. *Macromolecules*, **22**, 4372 (1988)
79. C.Elster, J.Honerkamp. *Rheol. Acta*, **10**, 161 (1991)
80. Т.Ф.Иржак, О.В.Никитина, Л.И.Кузуб, В.И.Иржак. *Высокомол. соединения*, **42A**, 1404 (2000)
81. M.Andreis, J.L.Koenig. *Adv. Polym. Sci.*, **89**, 71 (1989)
82. В.В.Марченков, А.К.Хитрин. *Хим. физика*, **3**, 1399 (1984)
83. Г.Е.Карнаух, А.А.Лундин, Б.Н.Провоторов, К.Т.Сумманен. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **91**, 2229 (1987)
84. Е.И.Иванова, Б.Н.Провоторов. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **107**, 473 (1995)
85. Т.П.Кулагина, В.В.Марченков, Б.Н.Провоторов. *Высокомол. соединения*, **30Б**, 23 (1988)
86. Т.П.Кулагина, В.В.Марченков, Б.Н.Провоторов. *Высокомол. соединения*, **31А**, 381 (1989)
87. Т.Р.Kulagina, V.M.Litvinov, K.T.Summanen.. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **31**, 241 (1993)
88. G.I.Sandakov, L.P.Smirnov, A.I.Sosikov, K.T.Summanen, N.N.Volkova. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **32**, 1585 (1994)
89. Т.П.Кулагина. Дис. д-ра физ.-мат. наук. ИХФЧ РАН, Черноголовка, 1995
90. Г.И.Сандаков, В.П.Тарасов, Н.Н.Волкова, Ю.А.Ольхов, Л.П.Смирнов, Л.Н.Ерофеев, А.К.Хитрин. *Высокомол. соединения*, **31Б**, 821 (1989)
91. А.К.Житинкина, Н.А.Шибанова, О.Г.Тараканов. *Успехи химии*, **54**, 1866 (1985)
92. Н.Н.Волкова, Г.И.Сандаков, А.И.Сосиков, Ю.А.Ольхов, Л.П.Смирнов, К.Т.Сумманен. *Высокомол. соединения*, **34А** (3) 77 (1992)
93. G.I.Sandakov, L.P.Smirnov, K.T.Summanen, N.N.Volkova. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **90**, 235 (1992)
94. L.N.Erofeev, G.I.Sandakov, L.P.Smirnov, A.I.Sosikov, K.T.Summanen, N.N.Volkova. In *Proceedings of International Rubber Conference «IRC'94»*. Vol. 2. Moscow, 1994. P. 628
95. В.И.Иржак, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопян. *Сетчатые полимеры*. Наука, Москва, 1979
96. K.Kremer, G.S.Grest. In *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulation in Polymer Science*. (Ed. K.Binder). University Press, New York; Oxford, 1995. P. 194
97. L.Mullins. *J. Polym. Sci.*, **19**, 225 (1956)
98. C.C.Moore, W.F.Watson. *J. Polym. Sci.*, **19**, 237 (1956)
99. E.R.Düring, K.Kremer, G.S.Grest. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3531 (1991)
100. G.S.Grest, K.Kremer, E.R.Düring. *Europhys. Lett.*, **19**, 195 (1992)
101. E.R.Düring, K.Kremer, G.S.Grest. *Macromolecules*, **26**, 3241 (1993)
102. E.R.Düring, K.Kremer, G.S.Grest. *J. Chem. Phys.*, **101**, 8169 (1994)
103. И.И.Закиров, В.М.Ланцов, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Высокомол. соединения*, **30А**, 915 (1988)
104. V.I.Irzhak, V.M.Lantsov, B.A.Rozenberg. In *Crosslinked Epoxies*. (Eds B.Sedlacek, J.Kahovec). Walter de Gruyter, Berlin; New York, 1987
105. В.А.Каргин, Г.Л.Слонимский. *Докл. АН СССР*, **62**, 239 (1948)
106. Б.Я.Тейтельбаум. *Термомеханический анализ полимеров*. Наука, Москва, 1979
107. Ю.И.Матвеев, А.А.Аскадский. *Высокомол. соединения*, **35Б**, 63 (1993)
108. Пат. 1763952 РФ; *Бюл. изобрет.* (35), 173 (1992)
109. Пат. 2023255 РФ; *Бюл. изобрет.* (21), 142 (1994)
110. Ю.А.Ольхов, С.М.Батурина, В.И.Иржак. *Высокомол. соединения*, **38А**, 849 (1996)
111. V.I.Irzhak, S.E.Var'yukhin, T.F.Irzhak. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **102**, 4 (1996)
112. Т.Ф.Иржак, С.Е.Варюхин, Ю.А.Ольхов, С.М.Батурина, В.И.Иржак. *Высокомол. соединения*, **39А**, 671 (1997)
113. Ю.А.Ольхов, В.И.Иржак. *Высокомол. соединения*, **40Б**, 1706 (1998)
114. В.И.Иржак, Г.В.Королев, М.Е.Соловьев. *Успехи химии*, **66**, 179 (1997)
115. Е.Е.Альянова, Н.М.Бравая, Т.И.Пономарева, В.И.Цветкова, П.М.Недорезова, В.И.Иржак. *Высокомол. соединения*, **40Б**, 1691 (1998)
116. J.Honerkamp, J.Weese. *Contemp. Mech. Thermodyn.*, **2**, 17 (1990)
117. J.Honerkamp, J.Weese. *Rheol. Acta*, **32**, 65 (1993)
118. J.Weese. *Comput. Phys. Commun.*, **77**, 429 (1993)
119. V.A.Morozov. *Methods for Solving Incorrectly Posed Problems*. Springer-Verlag, Berlin, 1984
120. M.Baumgaertel, H.H.Winter. *Rheol. Acta*, **28**, 511 (1989)
121. A.V.Tobolsky, J.J.Aklonis, G.Akovali. *J. Chem. Phys.*, **42**, 723 (1965)

SOLUTION-FREE METHODS FOR THE DETERMINATION OF THE MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION OF POLYMERS

V.I.Irzhak

*Institute for Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515–3588*

Methods for the estimation of the molecular-mass distribution of block polymers known to date are considered. The methods are based on the analysis of the curve of the flow of melts, the frequency dependence of the relaxation modules, the shape of the curve of the free induction decay (the method of pulse nuclear magnetic resonance) and the temperature dependence of compliance in the region of high-elasticity plateau (thermomechanical analysis).

Bibliography — 121 references.

Received 24th March 2000