

Топологическая структура и релаксационные свойства полимеров[†]

В.И.Иржак

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черногловка Московской области, факс (096) 515–3244*

Обобщены экспериментальные данные и теоретические представления о связи между релаксационными свойствами полимеров и их структурой. Основное внимание обращено на топологический структурный уровень, в частности, на такие характеристики как молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, разветвленность, параметры ковалентной и равновесной сеток. В связи с обсуждением концепции релаксационной спектроскопии рассмотрен вопрос о физическом смысле кинетических параметров локальных переходов, а также о природе β -релаксации. Описаны методы вычисления непрерывного и дискретного релаксационных спектров по результатам релаксационных и реологических экспериментов. Проанализированы данные, устанавливающие связь релаксационного спектра с топологической структурой полимера.

Библиография — 282 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1025
II. Релаксационная спектроскопия	1026
III. Отражение топологической структуры полимеров в их релаксационных свойствах	1029
IV. Спектр времен релаксации как адекватное отражение топологической структуры	1037
V. Заключение	1052

I. Введение

Релаксационные свойства полимерных материалов определяют возможность их практического использования.^{1,2} Естественно, что природа и характер релаксационных процессов зависят от строения полимеров. Однако понятие строения (структура) полимера требует четкого определения.

Особенность высокомолекулярных веществ заключается в том, что их разнотипную структуру невозможно описать одним способом. Условно можно выделить три взаимосвязанных структурных уровня: молекулярный, топологический и надмолекулярный.³ Для характеристики каждого из этих уровней необходимо использовать свой подход.

К молекулярному уровню относится химическая и изомерная структуры, т.е. все то, что можно изобразить структурными формулами, принятыми в химии. На этом уровне высокомолекулярные соединения принципиально не отличаются от низкомолекулярных (естественно, если речь идет о достаточно сложных молекулах). Говоря о химической структуре, мы имеем в виду главным образом локальную организацию вещества (по крайней мере на масштабе звена). Вместе с тем введение понятия последовательностей (блоков) различных по химическому строению (включая изомерные

состояния) звеньев (сополимеры) обусловлено цепной природой высокомолекулярных веществ. Кроме того, цепные молекулы (в отличие от молекул низкомолекулярных веществ) могут быть стереоизомерными, т.е. включать изо- и синдиотактические группы и, соответственно, их блоки. Значит, чтобы охарактеризовать молекулярную структуру полимера, помимо химического языка необходимо использовать сложные построения, количественно описывающие последовательности звеньев различного типа.

Второй уровень — топологический — непосредственно связан с представлением о полимерных цепях. На этом уровне мы отвлекаемся от конкретного химического содержания и рассматриваем полимеры как набор нитей. Нити могут быть различной длины с разным молекулярно-массовым распределением (ММР), линейными или ветвящимися, сложной циклической структуры (включая химически не связанные, например катенаны), они могут образовывать непрерывную трехмерную сетку. Именно топологическая структура отвечает за многие физические свойства полимерных материалов.^{1,3–5} Представления о локальной организации молекул недостаточно для понимания строения полимера на топологическом уровне. Очевидно, что химическая символика не подходит для описания топологической структуры, имеющей определенное геометрическое содержание. Для ее характеристики используют графы, элементами которых являются вершины (узлы ветвлений), ребра (цепи) и т.д. В теории графов длина ребра не учитывается, а для топологической структуры полимеров длина цепей и их распределение по длинам весьма существенны.

В.И.Иржак. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией структурной релаксации полимерных матриц ИПХФ РАН. Телефон: (096) 522–2163, e-mail: irzhak@icp.ac.ru
Область научных интересов: кинетика и механизмы процессов формирования полимеров, релаксационные свойства полимеров и полимерных композитов, межфазное взаимодействие в полимерных композиционных материалах.

Дата поступления 14 сентября 2004 г.

[†] Статья посвящается памяти Григория Львовича Слонимского, автора пионерских работ по релаксации полимеров.

Топологический структурный уровень «отвлекается» от пространственного расположения макромолекул, которое характеризует надмолекулярная структура полимера. По сути этот уровень макроскопический, тем не менее важным фактором является локальная структурная организация. Например, локальная плотность в значительной степени зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия (химической природы полимерных звеньев). Топология также играет не последнюю роль: так, кристалличность полимеров крайне чувствительна к степени разветвленности цепей, т.е. именно к этому уровню структуры.

Химический уровень структуры является основополагающим (в конце концов, цепи формируются путем образования химических связей; возможность или невозможность возникновения циклов или разветвлений в макромолекулах — вопрос сугубо химический), однако, обсуждая связь структуры полимера с его свойствами, удобно рассматривать влияние каждого из уровней отдельно.

Релаксационные свойства — способность вещества, выведенного из состояния равновесия тем или иным способом, возвращаться к равновесному состоянию — определяются суммой всех типов движения молекулярных групп, фрагментов цепей и макромолекул — вращательного, колебательного, поступательного. Разложив релаксационный процесс на совокупность этих движений, мы получим представление о спектральной характеристике вещества.

Если процесс может быть выражен суммой n независимых элементарных релаксационных переходов, то формально его кинетику можно выразить следующим образом:

$$g(t) = \sum_{i=1}^n h_i e^{-t/\lambda_i},$$

где $g(t)$ — кинетический модуль, t — текущее время, h_i — релаксационный спектр (РС), λ_i — время релаксации.

В непрерывном случае

$$g(t) = \int_0^{\infty} h(\lambda) e^{-t/\lambda} d\lambda. \quad (1)$$

Релаксационный спектр h_i или $h(\lambda)$ как функцию времени релаксации λ_i (или λ) иногда обозначают $H(\lambda) = \lambda h(\lambda)$. Крайне широкий диапазон времен релаксации можно представить в более компактном логарифмическом масштабе

$$g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) e^{-t/\lambda} d \ln \lambda. \quad (1a)$$

Зависимость релаксационного процесса от частоты представляют как фурье-преобразование от выражения (1), а именно

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} g(t) e^{-i\omega t} dt, \quad (2)$$

где $G^*(\omega)$ — комплексный частотный модуль, ω — частота.

Как видно, между $G^*(\omega)$ и $g(t)$ существует взаимно однозначное соответствие, т.е. зная одну величину, можно получить другую. Поскольку выражение (1) представляет собой интегральное преобразование Лапласа от спектра $h(\lambda)$,[‡] то между указанными величинами имеется такое же соответствие. Сложность состоит в том, что экспериментально измеряемые значения $G^*(\omega)$ и $g(t)$, как правило, получают со случайными (шум) или систематическими ошибками, и к тому же в ограниченных интервалах времен и частот. Интегральный оператор в правой части равенства (1) является сглаживающим, т.е. интенсивные возмущения функции $h(\lambda)$

проявляются в функции $g(t)$ в значительно ослабленном виде. Но это означает, что незначительные возмущения (например, погрешности) экспериментальных данных могут вносить существенную неопределенность в решение задачи о нахождении релаксационного спектра $h(\lambda)$. Обрезание пределов интегрирования вследствие ограниченности возможностей эксперимента также может быть источником искажения результатов обратного преобразования Лапласа и преобразования Фурье.

Комплексную величину $G^*(\omega)$ обычно выражают через ее действительную и мнимую компоненты

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega), \quad (3)$$

$$G'(\omega) = \int_0^{\infty} h(\lambda) \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} d\lambda,$$

$$G''(\omega) = \int_0^{\infty} h(\lambda) \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} d\lambda,$$

причем их отношение, названное тангенсом угла потерь (механических, диэлектрических и т.п.)

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}, \quad (4)$$

часто используют для определения отдельных релаксационных переходов. При этом величину (интенсивность) пика на зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от температуры (T) или частоты обычно связывают с концентрацией релаксирующего элемента (релаксатора).

II. Релаксационная спектроскопия

Для описания и классификации локальных релаксационных переходов Г.М.Бартеневым было введено представление о релаксационной спектроскопии.^{1,2,5} Как отмечено в монографии¹, «сама по себе релаксационная спектроскопия как специфический вариант кинетической спектроскопии ... находится еще в стадии становления и не все ее принципы к настоящему времени можно считать вполне строго обоснованными».[§]

Локализация релаксационных процессов фактически означает, что каждый из них осуществляется (и, соответственно, может рассматриваться) независимо от других. Его параметры, в частности значения времен релаксации, определяются локальной структурой полимера, для характеристики которой, в свою очередь, могут быть использованы. Именно в этом заключается смысл релаксационной спектроскопии как метода исследования структуры полимеров.

Наличие более или менее широкого спектра времен локальной релаксации обусловлено тем, что даже в простейших макромолекулах (таких как молекулы полиэтилена, полиэтиленоксида, полистирола) можно выделить набор релаксаторов. Колебательно-вращательные движения атомов, боковых групп, кренк-шафтные повороты различных внутрицепных групп атомов характеризуются разными временами релаксации. Усложнение молекулярной структуры приводит к расширению РС.

Структурное описание локальных релаксационных переходов обычно проводят, сравнивая положение максимума температурной кривой тангенса угла потерь при данной частоте или скорости сканирования по температуре с наличием тех или иных молекулярных групп в цепи полимера. Точка максимума соответствует выполнению условия $\omega \lambda = 1$ или $W(T)\lambda = 1$, $W(T)$ — скорость сканирования по температуре. Тем самым определяется время релаксации λ .

[‡] Строго говоря, от функции $h(1/s)/s^2$, где $s = \lambda^{-1}$.

[§] См. монографию¹, стр. 297.

Согласно представлениям Бартенева,² релаксационный переход можно представить как перескок релаксирующего элемента через активационный барьер, т.е. температурная зависимость времен релаксации подчиняется уравнению Аррениуса

$$\lambda = B \exp \frac{E}{RT}.$$

Высоту барьера определяет энергия активации E , а предэкспоненциальный множитель B характеризует объем релаксирующего элемента (релаксатора)

$$B = \frac{v^{5/6}}{(6kT/\rho)^{1/2}}, \quad (5)$$

где v — объем, ρ — плотность вещества релаксатора.

Процессы, обусловленные движением молекулярных групп, размер которых значительно меньше размера сегмента, относят к наиболее мелкомасштабным γ -процессам. Обычно для этого типа движений характерны следующие значения кинетических параметров: $B \approx 10^{-9} - 10^{-12}$ с, $E_\gamma = 10 - 20$ кДж·моль⁻¹.

Для более крупномасштабных β -процессов характерны значения B порядка $2 \cdot 10^{-13}$ с и $E_\beta = 30 - 70$ кДж·моль⁻¹. К локальным относится также α -процесс. Температурную зависимость времени α -релаксации выразить уравнением Аррениуса обычно не удается. Однако в ограниченном температурном интервале ему приписывают параметры $B \sim 5 \cdot 10^{-12}$ с и $E_\alpha = 50 - 70$ кДж·моль⁻¹.

Следует отметить, что практически любой локальный переход может быть обнаружен с применением как высокочастотных (ЯМР, ЭПР, акустический, диэлектрический и различные механические динамические методы), так и низкочастотных (те же механические динамические методы в низкочастотном диапазоне, термомеханический анализ (ТМА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и др.) методик.^{1,2,6} Например, зная температурную зависимость декремента затухания или тангенса угла механических потерь на частоте ~ 1 Гц (или долей герца), можно выявить все эти переходы.^{2,5}

Как правило, локальным релаксационным переходам соответствуют структурные переходы. Так, в работе⁷ показано, что для перечисленных ниже полимеров имеют место скачки коэффициентов термического расширения при следующих температурах (°C):

полиметилметакрилат	15, 100
полиметакрилат	-115, -15, 25, 60
поли- <i>n</i> -пропилметакрилат	-85, -35, 15, 30
поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	-95, -55, -25, 20

Последние из указанных температур соответствуют α -переходам, более низкие температуры относятся к мелкомасштабным локальным переходам.

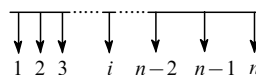
1. Модель связанных ротаторов

В основе метода релаксационной спектроскопии лежит дискретная модель активационной диффузии Френкеля–Эйринга. Согласно этой модели, диффузионный акт включает три последовательные стадии. Первая — реорганизация среды, окружающей диффундирующую частицу, с образованием соизмеримой с ней по объему «дырки»; вторая — перескок частицы через активационный барьер в образовавшуюся «дырку»; третья — реорганизация среды с ликвидацией «дырки», оставшейся от продиффундировавшей частицы.

В соответствии с современными представлениями о механизме диффузии (см., например, работу⁸) движение частицы происходит одновременно с локальной реорганизацией среды и не скачками на расстояния порядка размера частицы,

а постепенно, путем «расталкивания» частиц окружающей среды. Согласно этой непрерывной модели, за время перескока осуществляется серия передвижений, в результате которых частица смещается на расстояние, соизмеримое с ее размером. Таким образом, формально обе модели приводят к одному и тому же результату. Однако кинетические параметры процесса (объем «дырки», энергия ее образования, энергия активации перескока) и, соответственно, величины B (см. формулу (5)) и E в уравнении Аррениуса имеют иной физический смысл.^{8–10}

Модель упруго связанных ротаторов,^{11,12} впервые предложенная Мэнсфилдом,¹³ базируется на физически более обоснованном механизме локальной релаксации.



Ротаторы (на схеме изображены стрелками) в плоскости, нормальной к оси, совершают вращательно-колебательные движения около положения равновесия, причем характер их движения определяется локальным (вращательным) коэффициентом трения ζ_i и жесткостью закручиваемой связи K_i (отсчет номера идет по левому ротатору, так что нумерация связей начинается от нуля и заканчивается n -м номером). Жесткость двух крайних связей может быть нулевой (свободная цепь) или конечной величиной (цепь встроена в некий каркас, например в сетку).

Система уравнений, описывающая релаксацию системы, имеет вид

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= -K_0 x_1 - K_1(x_1 - x_2) - \tau_1^{-1} x_1 = \\ &= -x_1(K_0 + K_1 + \tau_1^{-1}) + K_1 x_2, \\ \dot{x}_2 &= K_1(x_1 - x_2) - K_2(x_2 - x_3) - \tau_2^{-1} x_2 = \\ &= K_1 x_1 - x_2(K_1 + K_2 + \tau_2^{-1}) + K_2 x_3, \\ \dot{x}_3 &= K_2(x_2 - x_3) - K_3(x_3 - x_4) - \tau_3^{-1} x_3 = \\ &= K_2 x_2 - x_3(K_2 + K_3 + \tau_3^{-1}) + K_3 x_4, \\ &\dots\dots\dots \\ \dot{x}_i &= K_{i-1}x_{i-1} - x_i(K_{i-1} + K_i + \tau_i^{-1}) + K_i x_{i+1} \\ &\dots\dots\dots \\ \dot{x}_{n-1} &= K_{n-2}x_{n-2} - x_{n-1}(K_{n-2} + K_{n-1} + \tau_{n-1}^{-1}) + K_{n-1}x_n, \\ \dot{x}_n &= K_{n-1}x_{n-1} - x_n(K_{n-1} + K_n + \tau_n^{-1}), \end{aligned} \quad (6)$$

где x_i — угол, на который отклоняется диполь от своего равновесного положения, τ_i — величина, имеющая смысл эффективного времени релаксации i -го диполя, пропорциональная коэффициенту трения ζ_i .

Решение записывается в виде ряда

$$x_i = \sum_{j=1}^n a_{ij} \exp(-p_j t). \quad (7)$$

Время релаксации $\lambda_i = p_i^{-1}$ определяется по уравнению

$$D_n = \begin{vmatrix} \varphi_{11} & \varphi_{12} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \varphi_{21} & \varphi_{22} & \varphi_{23} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \varphi_{32} & \varphi_{33} & \varphi_{34} & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \varphi_{i,i-1} & \varphi_{i,i} & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \varphi_{n,n-1} & \varphi_{n,n} \end{vmatrix} = 0 \quad (8)$$

где $\varphi_{11} = z_1 - (\tau_1^{-1} + K_0 + K_1)$; $\varphi_{12} = K_1$; $\varphi_{21} = K_1$; $\varphi_{22} = z_2 - (\tau_2^{-1} + K_1 + K_2)$; $\varphi_{23} = K_2$; $\varphi_{i,i-1} = K_{i-1}$; $\varphi_{i,i} = z_i - (\tau_i^{-1} + K_{i-1} + K_i)$; $\varphi_{i,i+1} = K_i$; $\varphi_{n,n-1} = K_{n-1}$; $\varphi_{n,n} = z_n - (\tau_n^{-1} + K_{n-1} + K_n)$; $z_i = 1/\lambda_i$.

Анализ решения уравнения (8) показал: если все $K_i \ll 1$, то элементы релаксируют независимо, причем $\lambda_i = \tau_i$. Иными словами, в этом случае релаксация определяется исключительно физической природой и величиной локального коэффициента трения ζ_i , т.е. уровнем локального межмолекулярного взаимодействия. Если же все $K_i \gg 1$, то по своей структуре матрица D_n будет тождественна матрице Пауза для свободной (при $K_0 = K_n = 0$) или связанной по концам (при K_0 и $K_n \neq 0$) цепи. Однако времена релаксации при этом возрастают в K раз. Таким образом, наличие внутрицепного взаимодействия приводит к тому, что релаксация каждого из элементов характеризуется временным спектром.

Для детального описания кинетики релаксации системы в рамках модели связанных ротаторов необходимо учитывать, что на каждый элемент системы действует броуновская сила,¹¹ т.е. каждое уравнение системы (6) должно быть дополнено соответствующим членом.

Анализ решения модифицированной таким образом системы (6) показал,¹² что коррелятор $\langle \cos x_j(t) \cdot \cos x_j(0) \rangle$ при временах, меньших $\lambda_{\min}$ — минимального времени релаксации цепочки ротаторов, уменьшается по экспоненциальному закону с характерным временем λ_1 . В этой области влиянием соседей данного ротатора можно пренебречь, движение носит характер вращательной диффузии, при которой жесткость цепи не сказывается

$$\lambda_{\min} = \frac{\zeta^{\text{rot}}}{4K^{\text{rot}}}, \quad \lambda_1 = \frac{\zeta^{\text{rot}}}{4kT} = \frac{1}{4D}.$$

Здесь $\zeta_1 = \zeta_2 = \dots = \zeta_i = \dots = \zeta^{\text{rot}}$ — коэффициент вращательного трения, $K_1 = K_2 = \dots = K_i = \dots = K^{\text{rot}}$ — жесткость цепи на закручивание, D — коэффициент вращательной диффузии.

При временах, больших $\lambda_{\min}$, релаксация происходит по закону «растянутой» экспоненты: $\sim \exp[-(t/\lambda_2)^{1/2}]$, где

$$\lambda_2 = \frac{\pi \zeta^{\text{rot}} K^{\text{rot}}}{(4kT)^2}.$$

В данной временной области на движение ротатора существенно влияют соседние по цепи элементы (проявляется жесткость цепи), причем масштаб движения равен длине жесткого участка цепи.

Заметим, что приведенные выше соотношения справедливы для бесконечно длинной цепи, когда можно не учитывать влияние концевых групп. В работе¹² рассмотрены конечные цепи.

Таким образом, характер локальных релаксационных переходов определяется в первую очередь локальной вязкостью. Важным дополнительным фактором является внутрицепное взаимодействие, проявляющееся как жесткость цепи на закручивание. В любом случае активационная модель оказывается несостоятельной.

2. О природе α - и β -релаксации

В настоящее время существуют две противоположные точки зрения на природу α - и β -релаксации. Авторы одних публикаций традиционно считают (см. библиографию в работе²), что носителями этих переходов являются разные молекулярные группы: α -переход — сегментальный, β -переход — более мелкомасштабный с молекулярной массой релаксатора, в 5–10 раз меньшей молекулярной массы сегмента.

В других исследованиях (см.^{14,15}) высказана иная точка зрения: за релаксацию в температурно-частотных областях проявления этих переходов отвечают одни и те же фрагменты цепей, а именно сегменты. В пользу данного утверждения приводят следующие аргументы.

1. Показано,^{16–23} что в аморфных низкомолекулярных стеклах с жесткими молекулами (например, в растворах хлорбензола, *o*-дихлорбензола, 1-хлорнафталина в декалине,

смесях хлорбензола с пиридином, тетрагидрофурана с бромбензолом и 1-хлорнафталином и т.п.) помимо α -перехода отмечен низкотемпературный переход, который можно отождествить с β -релаксацией. Никаких других релаксаторов помимо жестких молекул, способных перемещаться как целое, нет. Следовательно, оба релаксационных перехода обусловлены одними и теми же элементами. Характеристики низкотемпературного перехода аналогичны характеристикам β -релаксации в полимерных системах: имеет место аррениусовская зависимость от температуры с энергией активации 17–33 кДж·моль⁻¹. По мере роста температуры происходит сближение обоих переходов. Наконец, как показано в работе²², оба релаксационных процесса в системе, включающей низкомолекулярные реагенты, наследуются в полимерном продукте реакции, естественно, со сдвигом по временам релаксации в сторону их увеличения.

2. В работах Берштейна с соавт.^{15,24–26} показано, что для ряда полимеров зависимости теплот β - и α -переходов от числа мономерных звеньев n выражаются однотипными кривыми, выходящими на плато при одном и том же значении n . Это свидетельствует об идентичности β - и α -релаксаторов в полимерных системах.

3. В жидких системах, для которых характерен один релаксационный переход — стеклование, при приложении давления появляется второй низкотемпературный переход.²⁷ Очевидно, что новые релаксаторы не могут возникнуть под действием давления. Причину следует искать в увеличении плотности системы и, как следствие, росте концентрации флуктуаций высокой плотности.

4. Теоретический анализ^{14,28,29} релаксации объема аморфных систем, единственной структурной особенностью которых было наличие флуктуаций плотности, показал следующее.

Временная корреляционная функция $\psi(t)$ выражается формулой Кольрауша–Вильямса–Ваттса (КВВ)

$$\psi(t) = \alpha_1 \exp \left[-\left(\frac{t}{\tau_1} \right)^{\beta_1} \right] + \alpha_2 \exp \left[-\left(\frac{t}{\tau_2} \right)^{\beta_2} \right], \quad (9)$$

где α_1 и α_2 — предэкспоненциальные множители, $\beta_1 = 0.33$, $\beta_2 = 0.14–0.27$.

По форме выражения (9) видно, что имеются две области релаксации. Первая область соответствует малому времени релаксации и практически не зависит от температуры; вторая соответствует большему времени и увеличивается с температурой. Температурная зависимость τ_1 подчиняется закону Аррениуса, τ_2 — описывается уравнением Вильямса–Ланделла–Ферми (ВЛФ), что типично для α -релаксации. При этом оказалось, что энергия активации для первой области $E_1 = 35$ кДж·моль⁻¹, а для второй $80 \leq E_2 \leq 139$ кДж·моль⁻¹.

Частотная зависимость мнимой части объемного модуля имеет два максимума. Температурная зависимость высоко-частотного пика подчиняется уравнению Аррениуса, низко-частотного — уравнению ВЛФ.

Наличие α - и β -релаксации характерно для любых аморфных систем, причем ответственными за оба перехода могут быть одни и те же элементы. Появление двух областей обусловлено неоднородным распределением плотности: α -процесс реализуется в флуктуациях высокой плотности, β -процесс — в флуктуациях низкой плотности. Первый — существенно кооперативный процесс, в котором важную роль играет перестройка среды, поэтому температурную зависимость определяет уравнение ВЛФ. Второй — некооперативный процесс, поэтому описывается уравнением Аррениуса.

В работах по исследованию структуры и свойств тонких полимерных пленок, выполненных в последние годы (см., например,³⁰) показано, что значительное падение температуры стеклования имеет место, если толщина полимерной

пленки приближается к диаметру невозмущенного клубка. Высказано предположение, что этот эффект обусловлен тем, что в тонких пленках нарушается кооперативность молекулярного движения, т.е. α -переход проявляет себя как β -переход. Если иметь в виду известное явление падения плотности упаковки в приповерхностных слоях и тонких пленках, то такое предположение следует признать вполне разумным.

Сказанное не означает, что в полимерных системах β -релаксация всегда носит только сегментальный характер. Наряду с описанным может иметь место и иной механизм, обусловленный наличием других молекулярных групп, т.е. сложным строением полимерных цепей.

III. Отражение топологической структуры полимеров в их релаксационных свойствах

Локальные релаксационные переходы, которым относительно просто придать структурное содержание, ответственные главным образом за уровень внутреннего трения в полимерном материале, определяющий, например, хрупкость. Вместе с тем релаксационные свойства в широком смысле определяют деформируемость, долговременную прочность и иные характеристики, связанные с конформационными перестройками и перемещениями макромолекул. Очевидно, что в этом случае главную роль играет топологическая структура. Однако ее гораздо труднее «увязать» с релаксационным поведением полимера, хотя, безусловно, эта задача весьма актуальна. К тому же именно релаксационные методы могут стать основой для разработки неразрушающих способов структурной характеристики полимерных материалов.^{31–34}

1. Молекулярная масса

Для линейных полимеров зависимость между вязкостью расплава η и усредненной молекулярной массой ($\bar{M}$) имеет вид⁴

$$\eta = K\bar{M}^v, \quad (10)$$

где $v = 1$ при $\bar{M} \leq 2M_e$, $v = 3.5 \pm 0.2$ при $\bar{M} > 2M_e$, M_e — молекулярная масса цепи между зацеплениями в формулировке теории Дой–Эдвардса.^{11,34}

Формула (10) представляет собой частный случай более общей зависимости^{3,35,36}

$$\eta \propto [\eta]^v$$

или

$$\eta \propto R^v,$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость, показатель степени $v \approx 6-7$, R — радиус клубка. Справедливость этих соотношений показана для полимеров различного типа: линейных различной степени жесткости, циклических, звездообразных с разным числом ветвей, гребнеобразных, цепей со случайным распределением разветвлений, густо сшитых полимерных глобул.^{3,37–42} Следовательно, вязкость не может служить однозначной характеристикой молекулярной массы полимера. Существенную роль играют другие параметры топологической структуры, а именно молекулярно-массовое распределение и разветвленность.

В работах^{43,44} показано, что кривые течения линейных монодисперсных полимеров имеют характерный вид. При относительно низких скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ (и, соответственно, напряжениях τ) течение носит ньютоновский характер, т.е. $\tau = \eta_0 \dot{\gamma}$, причем $\eta_0 = K\dot{\gamma}^v$. Однако при достижении некоторой критической величины напряжения сдвига τ_c характер течения меняется. Наблюдается срыв течения или напряжение начинает резко падать с увеличением скорости сдвига (первое характерно для монодисперсных полимеров, второе — для полидисперсных). При этом значение τ_c не зависит от моле-

кулярной массы полимера. В то же время скорость сдвига, которая соответствует значению τ_c , может служить мерой молекулярной массы монодисперсных полимеров

$$\dot{\gamma}_c(M) = \frac{\tau_c}{KM^v}.$$

Зная температурную зависимость деформации ε линейных полимеров (метод ТМА), также можно выразить связь молекулярной массы с релаксационными свойствами. В работе⁴⁵ впервые показано, что протяженность участка кривой $\varepsilon(T)$, приблизительно параллельного оси температур (плато высокоэластичности $\Delta T = T - T_g$, где T — температура начала течения, T_g — температура стеклования), и молекулярная масса связаны соотношением

$$\lg\left(\frac{M}{M_s}\right) \propto \frac{\Delta T}{C + \Delta T}, \quad (11)$$

где M_s — молекулярная масса сегмента цепи, C — константа.

Следует заметить, что определение величины ΔT встречает некоторые трудности, обусловленные размытостью перехода от стеклообразного состояния к высокоэластическому и от высокоэластического к течению расплава. Характер этих переходных областей зависит от ширины ММР. Справедливость формулы (11) для широкого круга полимеров подтверждена в работах^{46–48}. Авторы исследовали полимеры с узким ММР, благодаря чему удалось добиться резких переходов стекло–эластик и эластик–расплав. График зависимости (11) представлен на рис. 1.

Используя временную и частотную зависимости модуля упругости, также можно связать релаксационные свойства полимеров с их молекулярной массой. Поскольку плато высокоэластичности простирается от минимального времени релаксации $\lambda_{\min}$ до максимального $\lambda_{\max}$ (см.^{1,4,34}), причем $\lambda_{\min}$ не зависит от молекулярной массы и много меньше $\lambda_{\max}$, протяженность плато будет практически равна (в единицах времени или частоты) последней величине. Но

$$\lambda_{\max} \propto M^v,$$

причем показатель v принимает разные значения. Обычно считают, что $v = 3.4$. Вместе с тем на основании анализа данных по релаксации напряжения в работе⁴⁹ сделано заключение, что $v \approx 4$. По сдвигу кривых релаксации в зависимости

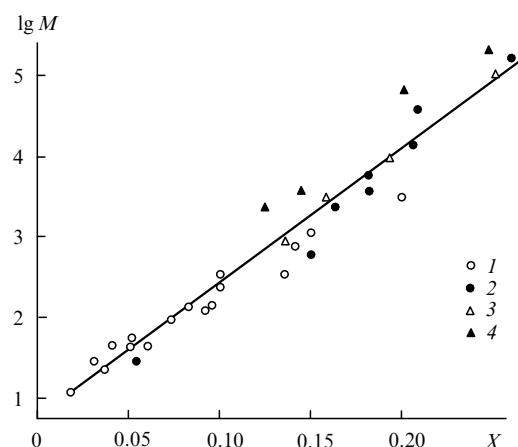


Рис. 1. Корреляционная зависимость между температурным интервалом плато высокоэластичности и молекулярной массой полимеров в координатах уравнения (11) (X — правая часть уравнения, $C = T_g$).⁴⁸

Полимер: 1 — полибутадиен, 2, 3 — полиуретаны при $T_g = 215$ (2) и 250 К (3), 4 — полиакрилонитрил.

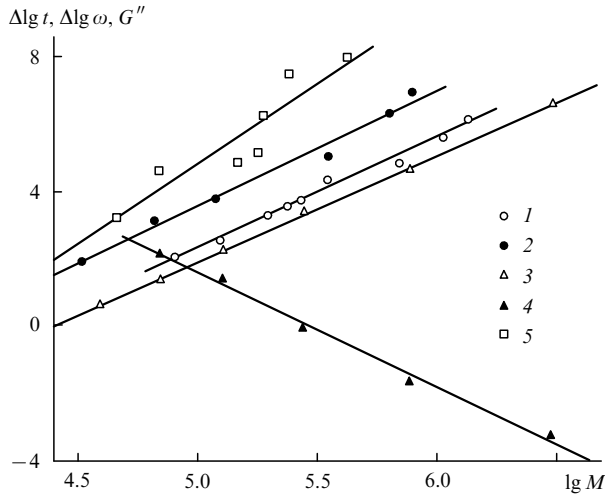


Рис. 2. Зависимости релаксационных параметров линейных (1–4) и 4-звездного (5) полимеров от молекулярной массы, построенные по данным разных работ.

Параметр: 1, 2 — $\Delta \lg t$, 3, 5 — $\Delta \lg \omega$, 4 — $G''_{\max}$; через Δ обозначена протяженность плато, например, $\Delta \lg t = \lg t_{\max} - \lg t_{\min}$.

от молекулярной массы полимера (рис. 2, прямые 1, 2), т.е. исходя из оценки величины плато высокоэластичности найдено, что значение ν лежит в интервале 3.3–3.5. При анализе частотной зависимости модуля упругости, установлено, что величина ν аналогична: 3.5 по действительной части модуля (см. рис. 2, прямая 3, данные работы⁵⁰). Следует заметить, что максимум на кривой зависимости $G''(\omega)$ четко коррелирует с критическим значением напряжения сдвига τ_c (см.⁴⁴), т.е. также характеризует молекулярную массу линейных монодисперсных полимеров: $\nu \approx 3,3$ по положению максимального значения G'' .

С молекулярной массой тесно связаны параметры терминальной области кривых комплексного частотного модуля $G^*(\omega)$.^{4, 51–54} Эффективное время релаксации

$$\lambda_{\text{ef}, \omega}(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega G''(\omega)} \quad (12)$$

в терминальной зоне принимает предельное значение, которое не зависит от частоты и равно отношению второго момента распределения по временам релаксации к первому моменту, т.е. представляет собой средневесовое время релаксации

$$\langle \lambda \rangle_w = \frac{\sum_i h_i(\lambda) \lambda_i^2}{\sum_i h_i(\lambda) \lambda_i} \quad (13)$$

Эффективное время релаксации, выраженное отношением

$$\lambda_{\text{ef}, n}(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega(G_N^0 - G'(\omega))}, \quad (14)$$

при $\omega \rightarrow 0$ представляет собой среднечисленное время релаксации, которое также не зависит от частоты (G_N^0 — модуль, соответствующий плато высокоэластичности),

$$\langle \lambda \rangle_n = \frac{\sum_i h_i(\lambda) \lambda_i}{\sum_i h_i(\lambda)} \quad (15)$$

Хорошо известен факт связи значений средних времен релаксации в терминальной зоне с реологическими свойствами полимеров, а именно среднечисленного времени с вяз-

Таблица 1. Зависимость средних времен релаксации в терминальной зоне от молекулярной массы полимера.

Полимер	$\langle \lambda \rangle_n$	$\langle \lambda \rangle_w$	Ссылки
Полистирол	$M^{3,4}$	$M^{3,7}$	50
Полиметилметакрилат	$M^{3,4}$	$M^{3,65}$	53
цис-Полиизопрен ^a	$M^{3,62}$	$M^{3,69}$	54
1,4-Полибутадиен	$M^{3,37}$	$M^{3,52}$	55, 56

^a Данные диэлектрических измерений.

костью, произведения вязкости на податливость со средневесовым временем. Отсюда следует зависимость этих времен от молекулярной массы. Данные для некоторых монодисперсных полимеров приведены в табл. 1.

Аналогичные соотношения связывают параметры диэлектрической релаксации с молекулярной массой полимеров. При этом надо иметь в виду, что речь может идти только о тех полимерах, в которых диполи располагаются вдоль цепи. По терминологии Штокмайера,⁵⁷ это полимеры А-типа.

Эффективные времена диэлектрической релаксации определяются следующим образом:

$$\langle \lambda_e \rangle_w = \frac{\epsilon_0 - \epsilon'(\omega)}{\omega \epsilon''(\omega)}, \quad \langle \lambda_e \rangle_n = \frac{\epsilon''(\omega)}{\omega \Delta \epsilon}, \quad \omega \rightarrow 0, \quad (16)$$

где ϵ_0 — проводимость, ϵ' и ϵ'' — действительная и мнимая компоненты комплексной величины диэлектрической проницаемости, $\Delta \epsilon$ — интенсивность диэлектрической релаксации для движения цепи как целого — аналог G_N^0 в механической релаксации.

Положение максимума кривой $\epsilon''(\omega)$ по оси частот также связано с молекулярной массой степенной зависимостью, причем для цис-полиизопрена⁵⁸ показатель степени равен 3.8.

Чувствительной к молекулярной массе линейных полимеров является спин-спиновая релаксация, измеряемая методом импульсного ЯМР.^{59–62} При достаточно высокой температуре ($T > T_g + 100$) спад свободной индукции $G(t)$ определяется выражением

$$G(t) = \int_1^N \int_0^{\pi/2} \{ [g(N, \theta, t) \cdot P(N) \cdot \sin \theta] d\theta \} dN, \quad (17)$$

где

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

N — число сегментов в цепи, θ — угол между вектором, соединяющим концы цепи, и направлением внешнего магнитного поля; ω_1 — второй момент линии спада свободной индукции, выраженный в единицах частоты, $P(N)$ — численная функция ММР.

Однако из-за того что метод ЯМР высокочастотный, уравнение (17) справедливо для макромолекул, молекулярная масса которых меньше M_e .

2. Молекулярно-массовое распределение

Задача установления корреляции между ММР и релаксационными свойствами полимеров имеет давнюю историю,^{2, 4, 34, 63–66} однако до сих пор нет ее однозначного решения.^{31, 32} Найдены лишь качественные зависимости. Так, предполагается,⁴ что ММР адекватно учитывается, если для вязкости использовать соотношение

$$\eta \propto \bar{M}_w^v,$$

где $\bar{M}_w = \sum_M \omega(M) \cdot M$, $\omega(M)$ — весовая доля фракции поли-

мера с молекулярной массой M , $v \approx 3, 4$. Используют и более сложные формулы, учитывающие высокие моменты ММР. Например, для стационарной податливости J_e предложены следующие соотношения:^{64–66}

$$J_e \approx \frac{\bar{M}_{z+1} \bar{M}_z}{\bar{M}_w \bar{M}_n}$$

или

$$J_e \approx \left(\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w} \right)^b,$$

Здесь $\bar{M}_n = \mu_1/\mu_0$, $\bar{M}_z = \mu_3/\mu_2$, $\bar{M}_{z+1} = \mu_4/\mu_3$, $\mu_k = \sum_M \omega(M) \cdot M^k$ — k -й момент распределения; $b = 3.5–3.7$.

В качестве примера на рис. 3 приведены зависимости податливости $J_e = \langle \lambda \rangle_w / \langle \lambda \rangle_n$ и параметра полидисперсности $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ от состава бидисперсной смеси полистиролов с молекулярными массами $4.27 \cdot 10^5$ и $3.89 \cdot 10^4$ (по данным работы⁶⁷).

Вследствие полидисперсности полимера кривая течения меняет вид.^{31, 68–71} Резкий излом в области критического значения напряжения сдвига исчезает, и наблюдается плавный переход от постоянного значения вязкости к уменьшающемуся с ростом скорости сдвига. Аналогично изменяются кривые временной и частотной зависимостей релаксационного модуля.^{32–34, 72–78} Модуль на плато высокоэластичности становится зависящим от времени (или частоты), причем эта зависимость тем более значительна, чем шире ММР. При уширении ММР принципиально изменяется и характер температурной зависимости деформации,^{32, 48, 79–82} а именно, чем шире ММР полимера, тем менее резкий переход от высокоэластического состояния к течению.

Многочисленные попытки установления количественной связи между характером ММР и релаксационным поведением полимера, как правило, основаны на предположении об аддитивности вкладов в свойства каждой из фракций. Так, кривую течения полидисперсного полимера предложено описывать соотношением^{68, 71}

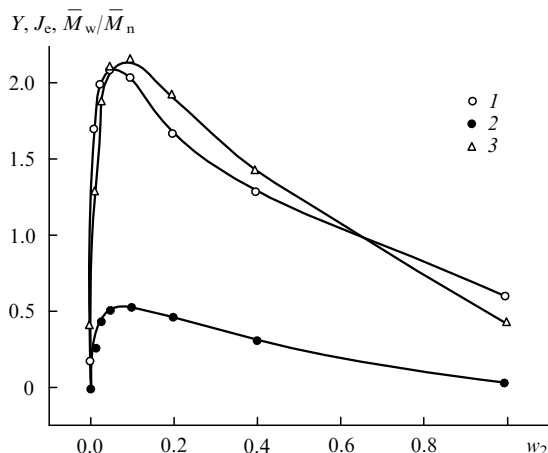


Рис. 3. Корреляция между податливостью и параметром полидисперсности полистирола.⁶⁷

1, 2 — зависимости соответственно J_e и $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ от состава бидисперсной смеси полистиролов с молекулярными массами $M_1 = 3.89 \cdot 10^4$ и $M_2 = 4.27 \cdot 10^5$, w_2 — весовая доля второго компонента; 3 — зависимость $Y = 0.2 + 3.4 \lg(\bar{M}_w / \bar{M}_n)$.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left[\int_0^{M_c} \omega(\mu) \mu d\mu + M_c \int_{M_c}^{\infty} \omega(\mu) d\mu \right]^v, \quad M_c = \left(\frac{\tau_c}{K \dot{\gamma}^v} \right)^{1/v},$$

где μ — переменная интегрирования.

Динамическая теория полимеров, в основе которой лежит модель фиксированной трубки, предсказывает,³⁴ что релаксационный модуль бидисперсной смеси равен средневзвешенному значению релаксационных модулей компонентов. Уточнение модели привело к существенно более сложным соотношениям.⁸³ При обобщении различных подходов (как теоретических, так и экспериментальных) получено^{84, 85} уравнение релаксации напряжения

$$G(t) = G_N^0 \left[\int_{\ln M_c}^{\infty} G^{1/\beta}(t, M) \cdot \omega(M) d \ln M \right]^\beta,$$

где $G(t, M)$ — функция, описывающая релаксационное поведение фракции полимера, молекулярная масса которого M , фактор β характеризует правило смешения (учитывает взаимное влияние макромолекул, различных по размерам).

Именно этот фактор определяет возможность использования принципа аддитивности. Однако по поводу наличия взаимного влияния макромолекул или его проявления в релаксационных свойствах полидисперсных полимеров нет единого мнения. С одной стороны, нельзя отрицать существования сильного межцепного взаимодействия в полимерных системах, нашедшего отражение в концепциях зацеплений^{65, 66} или сетки физических узлов.^{37, 86–89} Экспериментально показано,^{83, 84, 90–93} что наибольшее время релаксации зависит от состава бидисперсных смесей полимеров.

С другой стороны, высказано предположение,^{52, 94, 95} что несмотря на наличие такого взаимодействия, можно пренебречь его влиянием на медленные релаксационные процессы. Подтверждением этого тезиса могут служить результаты работ^{96, 97}, в которых методом ИК-дихроизма изучали релаксацию ориентации цепей в бидисперсных смесях сополимеров этилена с пропиленом, состоящих из монодисперсных фракций с молекулярными массами $M_S = 5.3 \cdot 10^4$, $M_M = 1.25 \cdot 10^5$, $M_L = 3.7 \cdot 10^5$. Показано, что максимальное эффективное время релаксации длинных цепей практически не зависит от состава системы (рис. 4). Как видно, наличие более коротких цепей практически не сказывается на релаксации длинных (кривые 1, 2, 4), если концентрация последних

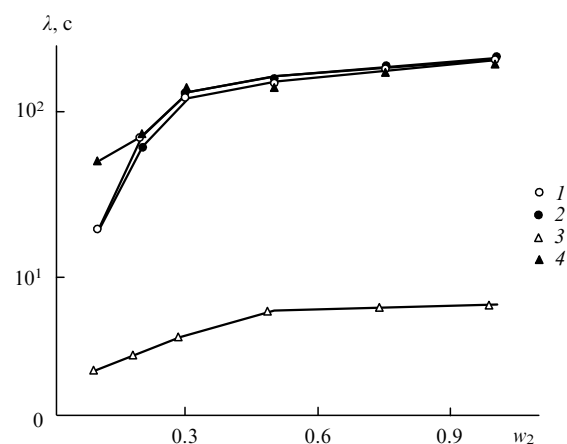


Рис. 4. Зависимости эффективного времени релаксации ориентации длинных цепей в бидисперсной смеси от их объемной доли.

Молекулярная масса полимера: $M_S = 5.3 \cdot 10^4$, $M_M = 1.25 \cdot 10^5$, $M_L = 3.7 \cdot 10^5$. 1 — по данным работы⁹⁷; 2–4 — по данным работы⁹⁸. 1, 2 — $M_S + M_L$, 3 — $M_S + M_M$, 4 — $M_M + M_L$.

не слишком мала.⁹³ Вместе с тем времена релаксации цепей с разной длиной существенно отличаются (кривые 1, 2, с одной стороны, и 3 — с другой).

Понятие «низкомолекулярный» компонент бидисперсной смеси условно. По-видимому, при некоторых обстоятельствах его следует рассматривать как растворитель, кардинально снижающий концентрацию узлов физической сетки (зацеплений). Предложено считать,⁹⁸ что эти обстоятельства реализуются при $M_L M_c^2 / M_S^3 < 0.1$.

Принцип аддитивности в случае термомеханического эксперимента можно выразить следующим образом:^{48, 81}

$$J_T = J_0 [1 - \omega(M)]^{-1}, \quad \omega(M) = \sum_M \varphi(M) \chi(T, M),$$

где J_T и J_0 — податливость полидисперсного полимера и гипотетического полимера с бесконечно большой молекулярной массой (нулевая линия), $\omega(M)$ — интегральная функция ММР, $\varphi(M)$ — дифференциальная функция ММР, χ — единичная функция Хевисайда

$$\chi(T, M) = \begin{cases} 0 & \text{при } T < T_{f,M} \\ 1 & \text{при } T \geq T_{f,M} \end{cases},$$

$T_{f,M}$ — температура перехода от высокоэластического состояния к течению фракции полимера с молекулярной массой M .

Работ, посвященных изучению связи между характером диэлектрической релаксации и ММР, опубликовано немного (см. библиографию в обзоре⁵²). По-видимому, это объясняется ограниченностью числа объектов — полимеров, относящихся к А-типу. Исследование главным образом бидисперсных смесей *цис*-полиизопрена показало,^{99–104} что по проявлению ММР нет принципиальной разницы между диэлектрическим и механическим релаксационными процессами, т.е.

$$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\Delta\varepsilon} \approx \frac{G''(\omega)}{G_N^0},$$

хотя их механизмы различны: первый определяется ориентационной корреляцией i -го и j -го сегментов в различные моменты времени, а второй — ориентационной анизотропией сегмента.

В экспериментах, проведенных с помощью метода ЯМР, полидисперсность полимера сказывается на форме кривой спада свободной индукции^{61, 62} в той мере, в какой величина M_c ограничивает длину цепей.

3. Разветвленность

Разветвленность полимеров как структурный фактор, проявляющийся в релаксационных свойствах, гораздо менее исследована, чем ММР. Пожалуй, только в последнее время эта проблема стала привлекать внимание,¹⁰⁵ благодаря тому что расширились возможности синтеза разветвленных цепей заданной топологической структуры,¹⁰⁶ в том числе методами «живой» радикальной полимеризации.^{107, 108}

Как было отмечено выше, вязкость полимеров не зависит от их топологической структуры. Однако размер клубка — величина, весьма чувствительная к строению цепи:^{1, 4, 11} при равной молекулярной массе среднеквадратичный радиус клубка тем меньше, чем выше разветвленность макромолекулы. Например, связь характеристической вязкости $[\eta]$ (в растворе тетрагидрофурана, 30°C) с молекулярной массой для образцов полистирола с различной топологической структурой определяется следующими соотношениями:¹⁰⁹

$$[\eta] = 9.6 \cdot 10^{-5} \bar{M}_w^{0.73} \quad \text{для линейного полимера,}$$

$$[\eta] = 1.42 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0.68} \quad \text{для восьмилучевых звезд,}$$

$$[\eta] = 6.45 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0.39} \quad \text{для сверхразветвленного полимера с числом ветвей } > 20.$$

По реологическим свойствам разветвленные молекулы отличаются от линейных с той же молекулярной массой:^{109–111} их вязкость меньше, а значение критической скорости сдвига больше; расплавы характеризуются повышенной эластичностью, проявляющейся, в частности, в величине первой разности нормальных напряжений. Разветвленные полимеры обладают высоким значением продольной вязкости.

В динамической теории рептации звездообразных цепей^{34, 112} получено соотношение

$$\eta \propto \left(\frac{M_a}{M_c}\right)^b \exp\left(v \frac{M_a}{M_c}\right),$$

где M_a — молекулярная масса ветви, b и v — параметры модели. Действительно, экспериментально показано,¹¹³ что вязкость звездообразных полимеров при равной молекулярной массе не зависит от числа ветвей, если их число больше трех, но зависит от M_a (см.^{114, 115}). Этот вывод справедлив и для сверхразветвленных полимеров.^{116–118} Также экспериментально найдено,^{41, 116, 119–121} что $0.5 \leq b \leq 2$, $v < 1$ (теоретические значения $b = 2$, $v = 15/8$).

Принципиальная особенность разветвленных цепей, обусловленная более компактной по сравнению с линейными макромолекулами структурой клубка, заключается в их сложном термореологическом поведении.^{41, 122–129} Поскольку в реологии основная величина — размер клубка, влияние температуры на вязкость будет определяться не только температурной зависимостью коэффициента трения, но и температурным коэффициентом размера клубка¹³⁰

$$\kappa = \frac{d \ln \langle r^2 \rangle}{dT},$$

где $\langle r^2 \rangle$ — среднеквадратичный радиус инерции макромолекулы. Коэффициент κ растет с увеличением степени разветвленности.^{41, 125, 126} Вследствие этого эффективная энергия активации вязкого течения также возрастает.[¶]

Согласно гипотезе Грессли,¹²³ часть энергии активации, обусловленная эффектом разветвления, связана с длиной ветвей соотношением

$$E_b = A \frac{M_a}{M_c}. \quad (18)$$

Коэффициент A зависит от химической структуры макромолекул и величины κ . Однако связь между A и κ оказывается достаточно сложной и даже некоррелированной, как это демонстрируют данные, приведенные в табл. 2.

Зависимость протяженности плато высокоэластичности от молекулярной массы для разветвленных полимеров более сильная, чем для линейных. Так, для линейного монодисперсного полистирола⁵⁰ показатель степени $v = 3.5$, а в случае четырехлучевого звездообразного полиизопрена¹³¹ $v = 4.8$. В работе¹¹⁶ показано, что при равной молекулярной массе ($\bar{M}_w \approx 6 \cdot 10^4$) кривые $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ линейного и трехлучевого звездообразного полимеров практически совпадают, тогда как для восьмилучевого терминальная область сдвинута в сторону более высоких частот. Вместе с тем характер зависимости релаксационного модуля от частоты

¶ См. монографию⁴, стр. 137.

Таблица 2. Параметры уравнения (18).

Полимер	$\kappa \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$	M_a/M_c	A
Гидрированный полиизопрен	-1.3	23–33	0.169
Гидрированный поли- бута-1,4-диен	-1.05	12–39	0.25
Полибута-1,2-диен	~ -1	12	0.17
Полибута-1,4-диен	0.39	12–13	0.11
Гидрированный поли- бута-1,2-диен	0.5	5–6	0
Полиизопрен	0.3	15–44	0.07 ± 0.02

в терминальной зоне сохраняется: $G'(\omega) \propto \omega^2$ и $G''(\omega) \propto \omega$. Сверхразветвленные полимеры (число ветвей ~ 50) ведут себя иначе: в терминальной зоне $G'(\omega) \propto \omega^{1.12}$ и $G''(\omega) \propto \omega^{0.91}$ ($\bar{M}_w \approx 2.5 \cdot 10^5$); $G'(\omega) \propto \omega^{1.1}$ и $G''(\omega) \propto \omega^{0.85}$ ($\bar{M}_w \approx 5.75 \cdot 10^5$).

Своеобразный метод классификации проявлений топологической структуры в релаксационных свойствах полимеров предложен авторами работы¹³². В его основе лежит анализ данных по частотной зависимости модуля сдвига в координатах $\delta - G^*$ (δ — угол потерь, $\delta = \arctg(G''/G')$; G^* — комплексный модуль, $G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}/G_N^0$ — так называемый график ван Гурпа–Пальмена.¹³³ С использованием экспериментальных данных для достаточно большого числа полимеров с различными топологическими структурами (асимметричные и симметричные звездообразные, Н-типа и гребнеобразные, линейные цепи с варьируемым ММР) построена топологическая карта. На кривых $\delta - G^*$ выделяют некоторую точку излома P_c , которой придают смысл характеристики топологической структуры полимера. Множество точек, соответствующих данной топологии, образуют определенную область на карте. Таким образом, по положению точки P_c , т.е. по ее принадлежности некоторой области, делается вывод о структуре полимера.

Следует отметить, что предлагаемый подход носит сугубо эмпирический характер и не имеет никакого физического обоснования. К тому же, как отмечают сами авторы, границы между топологически различными областями на карте достаточно размыты.

В каком-то смысле разветвленность и полидисперсность по влиянию на релаксационные свойства полимеров аналогичны. Разница в том, что в терминальной зоне наличие ветвей тормозит релаксационные процессы. В области высоких частот релаксация, наоборот, ускоряется.^{105, 134}

4. Гель-точка

При формировании сетчатых полимеров любым способом (путем поликонденсации, полимеризации или сшивания) наблюдается значительное уширение ММР при приближении к точке гелеобразования.^{3, 135} Достижение гель-точки связано с формированием бесконечного кластера,¹³⁶ который в ходе дальнейшего процесса превращается в гель-фракцию. При этом ширина ММР компонентов, составляющих золь-фракцию, т.е. имеющих конечные размеры, уменьшается.^{3, 135} Таким образом, в гель-точке полимер обладает своеобразной топологической структурой, для характеристики которой используют язык фракталов.¹³⁷ Фрактальная размерность кластера D_f определяет соотношение его объема и массы

$$R \propto M^{1/D_f},$$

где R — радиус, M — масса кластера. Для линейных «бес-телесных» цепей $D_f = 2$, с учетом эффекта исключенного объема $D_f = 5/3$.^{1, 66, 137} Фрактальная размерность кластеров в области критической конверсии, согласно перколяционной теории, составляет 2.53.¹³⁷ Следовательно, разветвленные

макромолекулы в этой области более компактны, чем линейные цепи.

Релаксационные свойства полимерной системы в гель-точке описываются не экспоненциальным, а степенным законом^{138–141}

$$G(t) \propto t^{-n}. \quad (19)$$

Показатель n связан с фрактальной размерностью соотношением¹⁴²

$$n = \frac{D}{D_f + 2},$$

где D — размерность пространства; для трехмерного пространства $n = 0.66$.

Если конверсию α выразить в виде

$$\varepsilon = \left| \frac{\alpha - \alpha_c}{\alpha_c} \right|,$$

где ε — относительная конверсия, α_c — критическая конверсия, то при $\alpha < \alpha_c$ вязкость $\eta = \eta_0 \varepsilon^{-s}$, при $\alpha > \alpha_c$ модуль сдвига $G = G_0 \alpha^r$ (см.^{143–146}). Показатели s и r связаны с n соотношением

$$n = \frac{r}{s + r}.$$

Следствием формулы (19) является степенной вид частотной зависимости модуля

$$G' \propto \omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right), \quad G'' \propto \omega^n \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right).$$

Следовательно, $\tg \delta$ не зависит от частоты

$$\delta = \frac{\pi n}{2}.$$

Теоретические оценки¹⁴⁶ дают значение $n = 0.706$.

Данные закономерности были многократно подтверждены при трехмерной полимеризации олигомеров на основе метакрилата,¹⁴⁷ при сшивании по концам полидиметилсилоксана,¹⁴⁸ т.е. для необратимых процессов. Аналогичные закономерности характерны для биополимеров,^{149, 150} для которых фактором, приводящим к обратимому образованию равновесной сетки, является изменение физических условий, например температуры, рН, концентрации компонентов. Так, при взаимодействии ксантана с ионами Al^{3+} в зависимости от температуры раствора показатель степени ρ в формуле

$$\tg \delta \propto \omega^\rho$$

меняется от -0.1 до 0.08 и принимает нулевое значение при 32°C .¹⁵⁰ Приблизительно в тех же пределах происходит изменение ρ при изменении рН (критическое значение рН 2.9).

При понижении температуры водно-метанольного раствора сферических частиц микрогеля N -изопропилакриламида происходит переход гель–золь (нижняя критическая температура 32°C).¹⁵¹ И в этом случае наблюдается указанное явление, причем нулевому значению показателя ρ соответствует температура $\sim 29^\circ\text{C}$.

Следует отметить, что практически любой переход от жидкого состояния к твердому проходит через критическую область, где возникают критические кластеры — зародыши твердой фазы (фазы в кинетическом смысле, не обязательно в термодинамическом), обладающие аналогичной фрактальной структурой.¹⁵²

Значение показателя n меняется в зависимости от системы. Так, при полимеризации метакрилатных олигомеров n принимает значения от 0.4 ± 0.2 до 0.6 ± 0.1 , а с ростом функциональности исходного олигомера увеличивается.¹⁴⁷

При сшивании бифункционального олигодиметилсилоксана с концевыми винильными группами полифункциональным реагентом (функциональность 4 и 11), содержащим реакционноспособные группы $\equiv\text{SiH}$, значение n меняется в зависимости от системы от 0.69 до 0.76. При сшивании полидиметилсилоксана $n = 0.5$ (см.¹⁴⁰); при отверждении эпоксидной смолы $n = 0.7$ (см.¹⁵³); в случае равновесного гелеобразования найдены существенно меньшие значения: $n = 0.225$ (см.¹⁵⁰) и 0.06 (см.¹⁵¹).

Компоненты комплексного модуля разветвленного полиэтилена связаны с частотой степенным законом, т.е. проявляется аналогичная зависимость и, соответственно, тангенс угла потерь не зависит от частоты,^{105, 154, 155} при условии, что число ветвлений больше чем 1 на 10^5 атомов углерода основной цепи.¹⁵⁵ По фрактальным характеристикам топологические структуры критического кластера и полимерной цепи с ветвлениями кардинально различаются.

5. Структурные параметры сетчатых полимеров

Топологическую структуру сетчатого полимера обычно представляют как набор узлов, межузловых цепей и «хвостов» — подвешенных цепей.³ Классическая теория высокоэластичности связывает величину равновесного модуля с концентрацией цепей, а в рамках простейшей модели структуры сетки — с концентрацией узлов.^{1,3} Однако только активные цепи вносят вклад в упругость полимера. Поэтому для редкосшитых полимеров типичным является наличие таких узлов, эффективная функциональность которых ниже, чем следует из химических соображений.^{3, 156–158} (Под функциональностью узла следует понимать число присоединенных к нему эластически активных цепей.) Их концентрация меньше по сравнению с концентрацией межузловых цепей, как это определяет топологическая структура. В густо-сетчатых полимерах активных цепей больше, чем следует из расчета по концентрации узлов сетки, поскольку вклад в релаксационный модуль в этом случае вносят также и зацепления.³ Неоднородность распределения узлов в пространстве проявляется в свойствах сетчатых полимеров,^{159, 160} однако даже качественные представления о связи структура–свойства по существу отсутствуют. В то же время релаксационное поведение сетчатых полимеров непосредственно связано с параметрами топологической структуры.

Действительно, в работах^{161–163} показано, что релаксационные кривые $g(t)$, $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ весьма «чувствительны» к содержанию и молекулярной массе «подвешенных» цепей (сетчатые полимеры были получены путем сополиконденсации дивинил- и моновинилполидиметилсилоксанов с трис(диметилсилокси)фенилсиланом). Анализ результатов проведен на основе эмпирического уравнения¹⁶⁴

$$g(t) = g_{\infty} \left[1 + \varphi \left(\frac{\tau_c}{t} \right)^m \right],$$

где g_{∞} — равновесный модуль, φ — концентрация «подвешенных» цепей, τ_c и m — эмпирические параметры, зависящие от структуры сетчатого полимера и от молекулярной массы монофункционального модификатора.

Поскольку сетчатые полимеры обладают равновесным модулем, при повышении температуры термомеханическая кривая в пределе будет выходить на некоторое значение равновесной податливости. Переход от высокоэластического к равновесному состоянию несет информацию о топологической структуре полимера, как и в несшитых системах.

Принцип аддитивности в этом случае выражается следующим образом:⁴⁸

$$J_T = J_0 \left[1 - \left(1 - \frac{J_0}{J_{eq}} \right) \sum_m \varphi(m) \cdot \chi(T, m) \right]^{-1}, \quad (20)$$

где J_T , J_0 и J_{eq} — податливость сетчатого полимера при температуре T , податливость гипотетического полимера с бесконечно большой молекулярной массой (нулевая линия) и предельная (равновесная) податливость соответственно.

В работе⁴⁸ высказано предположение (в пользу которого были приведены экспериментальные факты), что гель-фракция включает в себя межузловые цепи с молекулярной массой, как у линейных макромолекул. Однако в основу гипотезы была положена модель идеальной сетки, т.е. авторы считали, что вся полимерная масса состояла только из межузловых цепей, подвешенные «хвосты» отсутствовали, функциональности всех узлов были одинаковыми. Реальный сетчатый полимер обладает несравненно более сложной топологической структурой и помимо межузловых цепей содержит золь-фракцию, подвешенные цепи («хвосты»), петли, узлы различной функциональности. Все эти элементы структуры также будут характеризоваться некоторой температурой перехода к течению. Очевидно, что при равной молекулярной массе «хвосты» «потекут» при более низкой температуре, чем межузловые цепи. В сетчатом полимере подвижность макромолекул, не присоединенных к сетке, понижается по сравнению с подвижностью в блочном полимере.¹⁶⁵ Поэтому уравнение (20) отражает весовое распределение элементов топологической структуры сетчатого полимера по временам релаксации, выраженным через их температуру течения. Связь последней величины с элементами топологической структуры должна быть установлена независимо в специальном эксперименте.

Обсуждая вопрос о термомеханических свойствах, нельзя не остановиться на проблеме связи температуры стеклования полимера с концентрацией узлов сетки n_c .

Температура стеклования T_g повышается с увеличением n_c (см., например,^{156, 166}). Можно полагать, что эта закономерность является проявлением топологической структуры. Однако развиты подходы, позволяющие рассчитать температуру стеклования исходя из химической структуры полимера.^{167–169} В этом случае считается, что изменение n_c сказывается только на изменении последней. Например, при отверждении эпоксидных олигомеров аминами при раскрытии эпоксидного кольца возникают гидроксильные группы и рост n_c сопровождается увеличением их концентрации. Именно эта величина, существенно влияющая на уровень межмолекулярного взаимодействия, определяет температуру стеклования. Вместе с тем на процессе стеклования непосредственно сказываются такие факторы, как надмолекулярная структура, характер упаковки, флуктуации плотности.¹⁴ С учетом этого получается, что топологическая структура сама по себе не влияет на стеклование, но с ее изменением меняются характер упаковки и доля свободного объема. Например, в работе¹⁷⁰ показано, что вариация топологической структуры эпоксиаминных полимеров путем введения монофункциональных реагентов, а также изменения соотношения функциональных групп, приводит именно к такому эффекту. В работе¹⁷¹ с использованием методов диэлектрической спектроскопии и динамического светорассеяния установлено, что параметры α -перехода, изменяющиеся в процессе отверждения диглицидилового эфира дифенилолпропана диэтилентриамином, зависят от характера флуктуаций плотности. Таким образом, топологическая структура при стекловании полимеров проявляется опосредованно.

По сравнению с несшитыми сетчатые полимеры в области плато высокоэластичности демонстрируют более слабую зависимость релаксационного модуля от времени

$$G(t) \propto t^{-m}, \quad (21)$$

т.е. с увеличением степени сшивания полимера показатель степени m уменьшается.^{146, 153, 172} Вместе с тем в терминальной зоне (большие времена релаксации или низкие частоты) кривые релаксационного модуля $G^*(\omega)$, $G(t)$ и податливости

Таблица 3. Влияние длины межузловой цепи (M_c) на величину параметра β .^{179, 180}

Политетрагидрофуран		Поливинилэтилен	
M_c	β	M_c	β
650	0.40	11100	0.34
1000	0.43	1500	0.35
2040	0.49	3800	0.37
2900	0.58	Несшитый	0.41

$J^*(\omega)$, $J(t)$ выходят на предел, соответствующий равновесному значению деформации.^{173, 174}

Релаксационное поведение полимеров описывают формулы Кольрауша – Вильямса – Ваттса (9)¹⁷⁵ и Гаврильяка – Негами (ГН)^{176–179}

$$G^*(\omega) = G_{\lim} + \frac{G_0 - G_{\lim}}{[1 + (i\omega\tau_0)^\alpha]^\beta},$$

где α и β — эмпирические константы, отражающие характер РС.¹⁷⁷ Здесь G_0 и $G_{\lim}$ — предельные значения модуля упругости, соответствующие низким и высоким частотам; τ_0 — эмпирический параметр, имеющий смысл времени релаксации. Уравнение ГН чаще используют при анализе данных по диэлектрической релаксации.

Значения эмпирических параметров уравнений КВВ и ГН зависят от структуры полимера, в том числе и от его топологии. Так, параметр β (в варианте уравнения КВВ, которое содержит только один член) уменьшается с ростом концентрации узлов сетки (табл. 3).^{179, 180}

Фактически аналогичные результаты получены в работе¹⁸¹, авторы которой методом широкополосной диэлектрической спектроскопии исследовали процесс отверждения диглицидилового эфира дифенилолпропана бис-(4-аминофенил)метаном. И хотя зависимость КВВ выполняется только приближенно, для конверсии 10, 20, 40 и 70% получены следующие значения β : 0.53, 0.45–0.52, 0.3–0.4 и 0.17–0.2 соответственно. Несмотря на то что собственно сетка формируется при глубинах превращения $> 60\%$, естественно предположить, что выявленная закономерность сохраняется и в этой области конверсий. Вместе с тем тот факт, что β растет в ходе химического превращения, дает основание задуматься, не является ли густота сетки опосредованным фактором, тогда как непосредственное влияние на параметр β оказывает химическая структура.

Уменьшение β означает, что падение модуля со временем замедляется тем значительнее, чем выше концентрация узлов сетки. Этот результат качественно согласуется с данными, выраженными, как было показано выше, формулой (21): увеличение степени сшивания полимера приводит к уменьшению показателя степени m .

Параметры уравнения ГН также зависят от степени сшивания сетки. Такая зависимость для G_0 очевидна: значение этого равновесного модуля упругости пропорционально концентрации цепей. Так, в работе¹⁸² показано, что при изменении соотношения функциональных групп при взаимодействии полиоксипропилентриола (ПОПТ) и бис-(4-аминофенил)метана значения податливости J_0 и модуля упругости G_0 существенно изменяются (табл. 4).

Влияние сшивки на параметры α и β на примере отверждения диглицидилового эфира дифенилолпропана бис-(4-аминофенил)сульфоном при 140°C можно проследить по данным, представленным в табл. 5.¹⁸³ Видно, что величина α , характеризующая, как считают авторы работ^{181, 184, 185}, ширину распределения по временам релаксации, уменьшается с увеличением концентрации узлов сшивки (расчетная величина критической конверсии для этой системы равна 0.57), тогда как параметр β , характеризующий асимметрию

Таблица 4. Влияние стехиометрического отношения функциональных групп ОН и NCO на терминальные значения J_0 и G_0 .¹⁸²

$r = [\text{OH}]/[\text{NCO}]$	$J_0, \text{МПа}^{-1}$	$\lg G_0 (\text{Па})$
<i>Молекулярная масса ПОПТ равна 710</i>		
0.67	6.27	5.207
0.8	1.67	5.777
1.0	0.40	6.399
1.3	1.42	5.848
1.5	7.45	5.128
<i>Молекулярная масса ПОПТ равна 2670</i>		
0.67	227.04	3.652
0.8	6.59	5.185
1.0	1.39	5.857
1.2	5.25	5.280
1.35	35.62	4.449

Таблица 5. Зависимость параметров уравнения ГН от густоты сетки.¹⁸³

Конверсия	α	Конверсия	α
0.79	0.665	0.83	0.581
0.80	0.651	0.84	0.554
0.81	0.615	0.85	0.532
0.82	0.607		

Примечание. При всех значениях конверсии $\beta = 0.9$.

функции распределения, не меняется. Возможно, и в этом случае существенное значение имеют изменение химической структуры системы в ходе реакции и, как следствие, стеклование.¹⁸⁶ Действительно, в работе¹⁸⁴ показано, что в стеклующейся в процессе отверждения эпоксидной системе (диглицидиловый эфир дифенилолпропана + диэтилентриамин) параметр α падает, а β растет. В то же время при формировании эластичной уретановой сетки по реакции гексаметилендиизоцианата с триолом на основе полиоксипропилену установлена та же тенденция в изменении параметров α и β со временем, но само изменение незначительно. Авторам работы¹⁸¹ для аналогичной системы вообще не удалось выявить корреляции между степенью сшивания и величиной α . Таким образом, на основании приведенных результатов трудно сделать однозначный вывод о связи параметров уравнения ГН с концентрацией узлов сетчатых полимеров.

Топологическая структура полимеров находит адекватное отражение в их релаксационных свойствах, которые можно исследовать с помощью методов ЯМР.^{59, 187, 188} В работе Готтлиба с соавт.¹⁸⁹ установлено, что при повышении температуры кривая температурной зависимости времени спин-спиновой релаксации T_2 в сетчатых полимерах выходит на плато, причем величина $T_{2 \lim}$ пропорциональна средней массе (длине) межузловой цепи M_c .

В исследованиях^{190, 191} на примере сетчатых полимеров на основе политетрагидрофурана и полифурита (полиокситетраметилгликоля) показано, что форма кривой спада свободной индукции зависит от ММР цепей сетки

$$G(t) = \int_0^\infty P(N) \cdot G_0(t, N) dN, \quad (22)$$

где $G_0(t, N)$ — зависимость спада свободной индукции для монодисперсного полимера с длиной цепи N .

Используя теорию спектров ЯМР,^{190, 191} можно описать эту функцию как решение задачи, обратной (22). Ряд примеров, в которых продемонстрирована связь между ММР

Таблица 6. Характеристики узлов различных типов сеток.

Сетка зацеплений (несшитые полимеры) ^а	Физическая сетка ^а	Химическая сетка (трехмерные полимеры)
Химическая структура не существенна	Наличие функциональных групп, способных образовывать связи типа водородных	Наличие функциональных групп, способных химически реагировать между собой
Практически отсутствует энергия образования – распада узлов ($\sim RT$)	Энергия порядка единиц килоджоулей на 1 моль ($\leq 10 RT$)	Энергия порядка десятков килоджоулей на 1 моль ($\geq 100 RT$)
Образование и распад узлов не обусловлены специфическим взаимодействием	Образование узлов требует специфической ориентации сегментов и определенной кооперативности	Образование узлов подчиняется кинетическим законам, часто осложненным диффузионными и иными процессами
Кооперативность не существенна или играет небольшую роль	Кооперативность сегментов существенна для образования и распада узлов лестничного типа	Обычно кооперативные эффекты не принимают во внимание
Качество растворителя роли не играет	Эффект растворителя может быть определяющим для константы равновесия	Обычный кинетический эффект растворителя

^а Положения, высказанные в работе¹⁹⁹.

межузловых цепей сетчатых полимеров и данными ЯМР, рассмотрен в обзоре¹⁸⁷.

Очевидно, что оценки функции ММР указанным выше методом ограничены вследствие по крайней мере двух обстоятельств. Первое — необходимость учета физических узлов (зацеплений), проявляющих себя как узлы сетки в длинных цепях. Этот фактор «обрезает» высокомолекулярную область функции ММР (см., например,¹⁹²). Второе — отличие реальной топологической картины от той, которую дает идеальная модель сетки. Узлы в реальном полимере имеют различную функциональность,^{3,156–158} а следовательно, разную подвижность.¹⁵⁶ Последнее было прямо показано методом импульсного ЯМР.^{193–195} По кривым спада свободной индукции в эпоксиаминных полимерах, модифицированных за счет добавок моноэпоксидного компонента или варьированием соотношения функциональных групп эпоксид/амин, установлено наличие двух (и более) кинетических фаз, различающихся подвижностью. Оказалось, что протонная населенность этих фаз пропорциональна концентрации узлов различной функциональности, причем наблюдается корреляция подвижностей узлов и присоединенных к ним цепей. Это показано, например, в работах^{180,196} методом ЯМР^{31P} (реагентом, образующим узлы сетки политетрагидрофуранового полимера, служил трис-(4-изоцианатофенил)тиофосфат).

6. Равновесные (физические) сетки

Топологическая структура равновесных сеток исследуется как теоретически, так и экспериментально.^{197–203} Согласно Флори²⁰⁴ физические гели можно классифицировать следующим образом:

- хорошо упорядоченные ламеллярные структуры;
- полностью неупорядоченные ковалентные полимерные сетки;
- преимущественно неупорядоченные, но с наличием областей порядка, полимерные сетки, образованные за счет агрегации;
- специфические неупорядоченные структуры.

Как видно, в рассмотрение включены полимерные системы, узлы сшивки в которых образованы путем кластеризации. Из рассмотрения выпали обычные несшитые полимеры, проявляющие в определенном временном интервале свойства трехмерных полимеров за счет формирования узлов физической природы (типа зацеплений и/или ориентационных кластеров),^{85,87,205} а также лабильные сетки с равновесными сшивками. Именно последние представляют особый интерес, поскольку их можно рассматривать как модели ковалентных сеток, с одной стороны, и несшитых полимеров — с другой.

В отличие от узлов сетчатого полимера, представляющих собой некоторый более или менее сложный фрагмент молекулярной структуры,^{3,169} узлы обратимой сетки имеют точечный характер. Их концентрацию можно описать простым равновесием^{201,206–209}



где X — содержание функциональных групп, способных к образованию связей, концентрация которых равна X_2 . Эти связи являются лабильными сшивками.

Лабильные узлы в несшитом полимере, проявляющие себя в определенном временном интервале (плато высокоэластичности), в отличие от узлов обратимой сетки не связаны с химической природой полимера. Действительно, возникновение зацеплений, обычно рассматриваемых как временные узлы,³⁴ обусловлено только непроницаемостью цепей. Кластеры нематической природы, которые также могут играть роль временных узлов,^{85,87,205} образуются не благодаря наличию некоего специфического межмолекулярного взаимодействия, а как следствие естественных свойств высокомолекулярных веществ:²⁰⁵ анизотропии сегмента и ограниченности пространства, в котором может быть расположена полимерная цепь, вследствие эффекта исключенного объема.

Таким образом, узлы обратимых сеток имеют черты сходства и определенные различия с узлами несшитых и трехмерных полимеров (табл. 6). Качественно сопоставить релаксационные свойства этих трех типов сеток можно с помощью рис. 5 (см. также работу²⁰¹). Кривая 1 — времен-

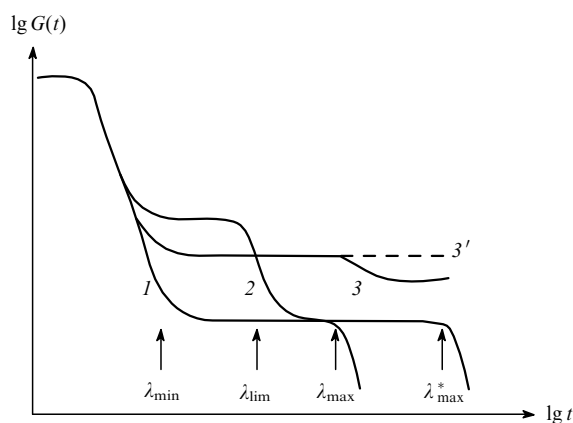


Рис. 5. Временные зависимости релаксационного модуля упругости несшитого полимера (1), равновесной (2) и неравновесной (3 и 3') сеток.

ная зависимость релаксационного модуля упругости несшитого полимера. В определенном интервале времени от $\lambda_{\min}$ до $\lambda_{\max}$, в области плато высокоэластичности, полимер проявляет свойства сетки. Затем, в терминальной области, резкое падение модуля характеризует переход в вязкотекучее состояние. Релаксационный модуль трехмерного полимера (кривая 3) в окрестностях $\lambda_{\max}$ или остается на уровне плато (частосшитые полимеры, для которых химические и лабильные узлы суммируются, кривая 3'), или переходит на уровень равновесного модуля (редкие сетки, в которых имеют значение только химические сшивки). Обратимые сетки (кривая 2) имеют две области плато. Первая соответствует физической сетке, в которой важную роль играют оба типа лабильных узлов. При временах, больших $\lambda_{\lim}$, величину релаксационного модуля определяет концентрация тех же узлов, что и в несшитом полимере. Однако при наличии функциональных групп, взаимодействующих между собой с образованием сшивок, среднее время жизни которых меньше $\lambda_{\lim}$, значение $\lambda_{\max}$ существенно увеличивается²⁰¹

$$\lambda_{\max}^* = \lambda_{\max} \frac{2S^2 p^2}{12 - 9p + p^2},$$

где S — среднее число функциональных групп, приходящихся на цепь, p — вероятность образования сшивки. Причиной замедления релаксации является торможение диффузионного перемещения цепей возникающими лабильными сшивками.

Релаксационное поведение равновесных сетчатых полимеров в работах^{206–211} изучено на примере полибутадиена, модифицированного 4-фенил-1,2,4-триазолидин-3,5-дионом, который при присоединении к макромолекулам димеризуется и образует сшивки с энергией связи 57 ± 15 кДж·моль⁻¹ (см.²⁰⁶).

Увеличение концентрации модификатора приводит к росту релаксационного модуля G_N^0 в области плато (табл. 7).²¹¹ Понижение температуры ведет к росту G_N^0 , что, очевидно, обусловлено температурной зависимостью константы равновесия (23). Существенное влияние температуры на G_N^0 — отличительная особенность равновесных сеток.^{208, 209}

Зависимость протяженности плато высокоэластичности и вязкости полибутадиена ($M_n = 2.6 \cdot 10^4$) от степени модификации, построенная по данным работ^{210, 211}, представлена на рис. 6. Приведенные результаты качественно подтверждают

Таблица 7. Влияние густоты равновесной сетки на значение релаксационного модуля в области плато высокоэластичности при $T = 273$ К.

$M_n \cdot 10^{-3}$	Степень модификации, мол. %	$G_N^0 \cdot 10^{-5}$, Па
26	0	6.0
	0.5	6.0
	2	6.9
	5	7.1
	7.5	9.1
28 ^a	2	8.7
	3	9.6
	4	13.6
35	0	7.6
	1	9.1
48.5	0	7.5
	1	8.6
215	0	8.0
	1	9.2

^a Данные работы²⁰⁹ при $T = 237$ К.

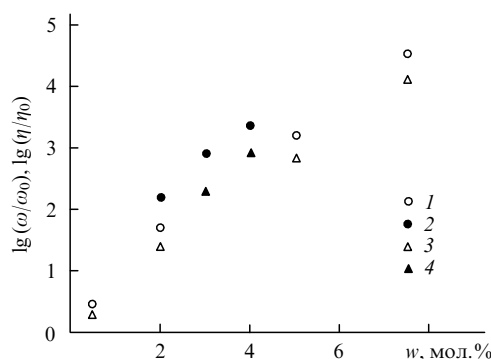


Рис. 6. Зависимости протяженности плато высокоэластичности (1, 2) и вязкости (3, 4) модифицированного полибутадиена от концентрации модифицирующих звеньев при температуре 273 (1, 3),²¹⁰ 233 К (2, 4).²¹¹

выводы теории:²⁰¹ с ростом концентрации активных функциональных групп вязкость существенно увеличивается и как следствие возрастает $\lambda_{\max}^*$. Влияние температуры также очевидно: ее понижение приводит к соответствующему росту вязкости. Протяженность плато также увеличивается.

Концентрация функциональных групп сказывается и на параметрах уравнения ГН:²⁰⁸ с ростом этой величины α немного увеличивается, β заметно уменьшается.

IV. Спектр времен релаксации как адекватное отражение топологической структуры

Представление о том, что релаксационное поведение полимеров адекватно описывается спектром времен релаксации первоначально высказывалось как предположение.^{63, 64, 212} В работе Рауза²¹³ впервые было показано, что динамику полимерной цепи можно выразить дискретным набором времен релаксации, зависящих от длины цепи (числа динамических звеньев). Совокупность однозначно определенных предэкспоненциальных множителей также имеет смысл релаксационного спектра. Впоследствии были предложены модели, описывающие рептационное движение макромолекул при условии учета разнообразных механизмов релаксации «трубки» — области, в которой реализуется движение выделенной цепи, ограниченное зацеплениями.^{4, 11, 34, 52, 214, 215} Каждому из них соответствовал свой набор времен релаксации и соответственно РС. Подробный анализ динамических моделей и вытекающих из них следствий проведен в обзоре⁵².

В ряде работ (см., например,^{216–220}) рассмотрена теория, альтернативная теории рептации. В основе предложенной теории лежит представление о том, что ограничение движения цепей обусловлено не топологическими узлами, а главным образом плотной упаковкой, приводящей к межмолекулярной кооперативности на масштабе сегмента. Не последнюю роль в этом случае играет образование нематических кластеров.⁸⁹

Таким образом, в данном случае РС, в отличие от локальных релаксационных переходов, имеет динамический смысл: он связан со структурой полимера опосредованно, через корреляцию динамических свойств макромолекул и их топологии, естественно, с учетом условий, в которых реализуется движение.

1. Модифицированная цепь Рауза

Молекулярная структура в некоторой степени также может влиять на параметры РС, но опять-таки за счет особенностей динамики. Так, в работах^{214, 215, 221, 222} были изучены релаксационные свойства модифицированной модели Каргина —

Слонимского – Рауза.^{45, 213} Анализ релаксационного поведения таких моделей проводили и в других работах (см.^{223, 224}), однако при этом исследовали частотную или временную зависимость релаксационного модуля, а влияние модификации цепи непосредственно на РС не изучали.

Модификация заключалась в том, что звеньям цепи приписывали различные коэффициенты трения. Релаксация деформации цепи, состоящей из n звеньев и выведенной из состояния равновесия, описывается системой из n уравнений

$$\begin{aligned} \tau_1 \dot{x}_1 &= -x_1 + x_2 \\ \tau_2 \dot{x}_2 &= x_1 - 2x_2 + x_3 \\ &\dots \\ \tau_i \dot{x}_i &= x_{i-1} - 2x_i + x_{i+1} \\ &\dots \\ \tau_n \dot{x}_n &= x_{n-1} - x_n, \end{aligned} \quad (24)$$

где x_i — координата i -го звена; релаксационные характеристики звеньев, обусловленные различием коэффициентов трения, т.е. их взаимодействием со средой, описываются параметром τ_i . Решение системы (24) позволяет найти уравнения движения для всех звеньев цепи, а также изменение длины цепи $L = x_n - x_1$, если заданы начальные условия. В качестве таковых можно принять следующие: $L(0) = 1$, $x_i(0) = (i-1)/(n-1)$ — равномерно растянутая, эквидистантная, цепь.

Решение системы (24) в виде комбинации экспонент для релаксации длины цепи

$$L(t) = \sum_{i=1}^n h_i \exp(-p_i t),$$

где h_i — спектр времен релаксации, определяется корнями $z_i = \tau_i p_i$ многочлена $D_n = 0$, где D_n — модифицированная матрица Рауза

$$D_n = \begin{vmatrix} z_1 - 1 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & z_2 - 2 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & z_{n-1} - 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & z_{n-1} \end{vmatrix} \quad (25)$$

Численное решение уравнения (25) позволяет получить $(n-1)$ корней $p_1, p_2, \dots, p_i, \dots, p_{n-1}$, представляющих собой обратные значения времен релаксации ($p_i = \lambda_i^{-1}$), характеризующих релаксационное поведение всей цепи. В случае идентичных звеньев полученный результат точно описывается формулами Рауза

$$\lambda_i^{-1} = 4 \sin^2 \left(\frac{\pi}{2} \frac{i}{n+1} \right),$$

$$h_i = \frac{1}{2n} \left[\operatorname{tg} \left(\frac{i\pi}{2n} \right) \right]^{-2},$$

где i — номер моды (первый соответствует максимальному времени релаксации); $h_i = 0$ для четных значений i .

При введении в середину цепи звеньев с повышенным значением коэффициента трения (тип a ; немодифицированным звеньям приписан тип b) набор релаксационных мод существенно изменяется. Как видно из данных, приведенных на рис. 7, 8, с увеличением числа таких звеньев, разбивающих цепь на блоки, состоящие из звеньев с низким значением коэффициента трения, общее число мод увеличивается. Однако более высокочастотные моды группируются в «пакеты», т.е. образуют группы с близкими значениями времен релаксации, причём тем более близкими, чем больше коэффициент трения звеньев типа a (см. рис. 7). В спектре времен релаксации, характеризующем раузовскую цепь, трудно провести отнесение мод к определенным звеньям.

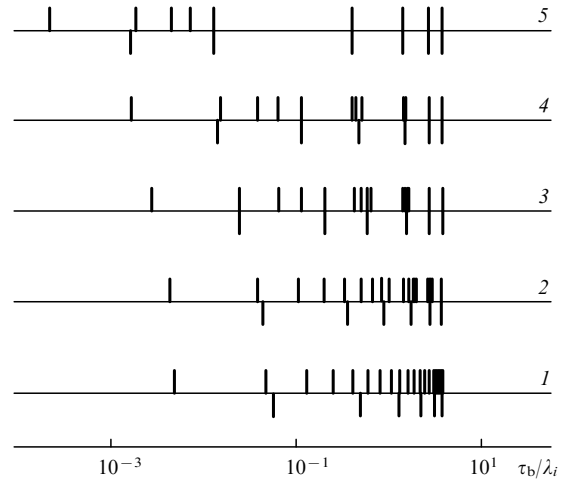


Рис. 7. Релаксационные моды для одно- (ниже горизонтальных линий) и четырехблочных цепей (выше горизонтальных линий) структуры $a-(b-b-b-b-a)_m$.²¹⁵ $\tau_a/\tau_b = 1$ (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4) и 100 (5).

Включение в цепь звеньев a , мало отличающихся по релаксационной способности от основных ($\tau_a/\tau_b = 2$), позволяет выделить «пакеты мод», которые, хотя и различаются по величине, но заметно группируются около тех значений, которые характерны для исходного блока. Чем больше отношение τ_a/τ_b , тем сильнее сближаются эти моды (см. рис. 7). В пределе удлинение цепи за счет увеличения количества блоков приводит к тому, что число мод становится меньше общего числа звеньев, поскольку высокочастотные моды попросту сливаются.

Сравнение многоблочных цепей с «одноблочной» (см. рис. 8) показало, что высокочастотные моды группируются около значений, характерных для соответствующего блока. Число мод, входящих в пакет, оказывается равным числу блоков. (На рис. 8 специально приведены данные для $\tau_a/\tau_b = 2$, чтобы можно было различить компоненты, входящие в пакет). Таким образом, звенья с высоким коэффициентом трения как бы изолируют блоки друг от друга, и в спектре для любой цепи можно выделить моды, характеризующие звенья с различными релаксационными свойствами.

Релаксационные спектры цепей, структуры которых приведены в табл. 8, представлены на рис. 9.

При наличии модифицированного звена на конце цепи значение $\lambda_{\max}$ несколько увеличивается, но уменьшается статистический вес этой моды. Если цепь разбита на блоки звеньев с большей подвижностью менее подвижными звень-

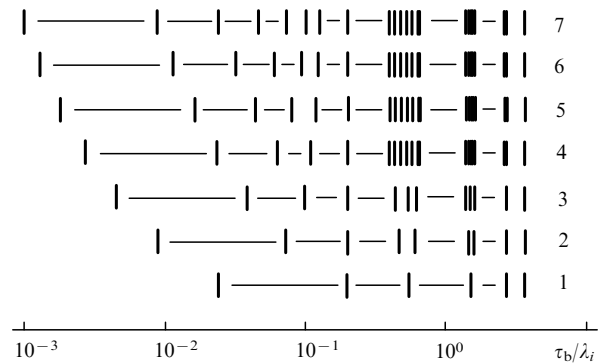
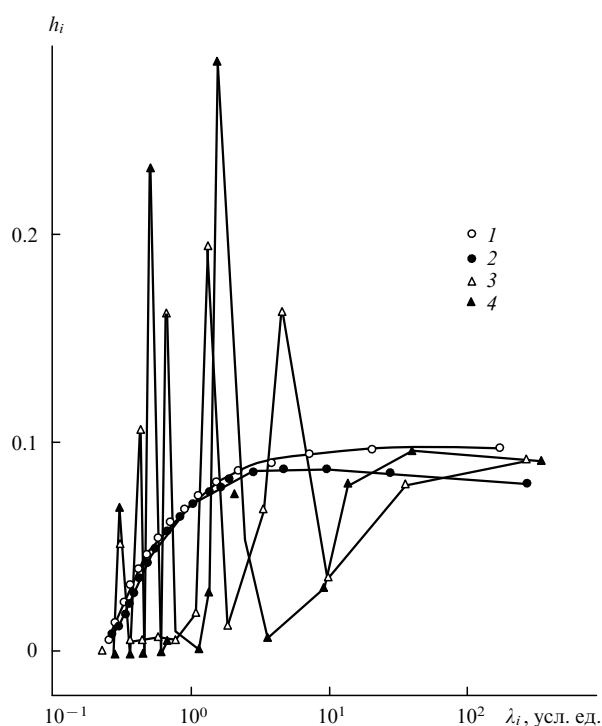


Рис. 8. Релаксационные моды для структуры $a-(b-b-b-b-a)_m$.²¹⁵ $\tau_a/\tau_b = 2$. Числа на рисунке — значения m .

Таблица 8. Влияние структуры модифицированной цепи Рауза на параметры РС (в усл. ед.).²¹⁵

Но- мер	Структура цепи ^a	$\lambda_{\max}$	$\langle \lambda \rangle_w$	$\langle \lambda \rangle_n$
1	1-(1) ₁₈ -1 → F	174	143	20
2	5-(1) ₁₈ -1 → F	265	224	25
3	5-(1) ₁₂ -5-(1) ₅ -1 → F	261	232	27
4	5-(1) ₃ -5-(1) ₆ -5-(1) ₄ -5-(1) ₂ -1 → F	331	282	36

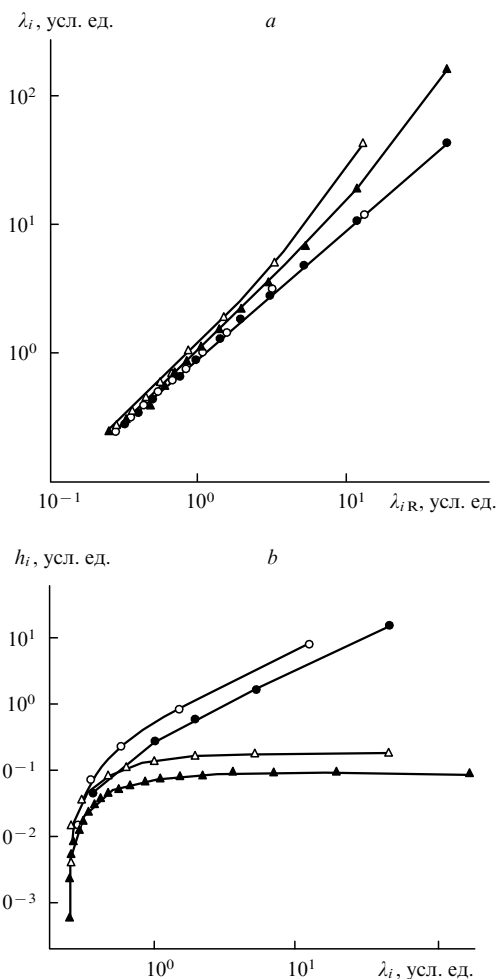
^a Число — отношение коэффициентов трения звеньев a и b ; подстрочный индекс — число звеньев в блоке; F — сила, приложенная к цепи.

**Рис. 9.** Релаксационные моды для цепей с различной структурой. Обозначения 1–4 — см. табл. 8.

ями, то в спектрах появляются пики, причем число пиков изменяется антибатно числу блоков. Это обусловлено уменьшением длины последовательности звеньев в блоке.

Таким образом, на данном примере мы проследили, как «молекулярная» структура через подвижность звеньев проявляется в спектрах времен релаксации.

Анализ, проведенный в работах^{214, 215}, показал, что процессы релаксации деформации цепи и напряжения влияют не только на РС (что было показано ранее для однородной модели Рауза, см., например,³⁴), но и на множество времен релаксации. Это положение иллюстрирует рис. 10. Очевидно, что данный результат является прямым следствием того, что РС связан со структурой полимера опосредованно — через динамику макромолекул. Об этом же свидетельствует тот факт, что не при всяких начальных условиях релаксации получается физически разумное значение спектра. Например, если в исходном состоянии звенья цепи расположены неравномерно, то некоторые из предэкспоненциальных множителей принимают отрицательные значения.²²⁵

**Рис. 10.** Корреляция времен релаксации λ_i и λ_{iR} (a) и релаксационные спектры (b) напряжения (1, 2) и деформации (3, 4) для 10- (1, 3) и 20-звенных (2, 4) цепей.

2. Методы расчета релаксационных спектров по экспериментальным данным

Вязкоупругое поведение полимеров удобно характеризовать спектром времен релаксации. Обычно считают,^{4, 5} что по известному спектру можно определить и предсказать вязкоупругое поведение полимеров при любом режиме нагружения и деформирования. Однако в явном виде эта характеристика получена только для молекулярных моделей (см. выше). Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными по отдельным релаксационным свойствам не дает полной уверенности в их адекватности. Чтобы оценить способность теоретической модели описывать данные эксперимента, необходимо сопоставить модельные и экспериментально найденные РС, взятые в качестве обобщенной характеристики. Поэтому методы расчета спектров релаксации, основанные на анализе экспериментальных данных (главным образом временной и частотной зависимостей модуля упругости) постоянно развиваются.²²⁶

Расчет спектра времен релаксации из известных величин действительной и мнимой частей модуля упругости относится к классу некорректных задач, поэтому возникает проблема однозначности получаемых результатов.^{226–229}

а. Эффективное время релаксации как характеристика релаксационного спектра

Всегда ли необходимо представлять функцию распределения по временам релаксации в явном виде? В работах^{49, 51, 88} показано, что в качестве количественной характеристики достаточно использовать такую величину, как эффективное время релаксации λ_{ef}

$$\frac{1}{\lambda_{\text{ef}}} = - \frac{d \ln G(t)}{dt} = \frac{\sum_i h_i \lambda_i^{-1} \exp(-t/\lambda_i)}{\sum_i h_i \exp(-t/\lambda_i)} = \sum_i w_i(t) \lambda_i^{-1},$$

где h_i — релаксационный спектр, $w_i(t)$ — временная функция распределения по временам релаксации, связанная с h_i при $t = 0$ соотношением

$$w_i = \frac{h_i}{\sum_i h_i}.$$

Использование величины λ_{ef} для сравнения экспериментальных данных по релаксации напряжения с зависимостями, вытекающими из моделей динамики полимерных цепей, оказалось весьма удачным.^{49, 51} Так, модели Рауза и Дои-Эдвардса, для которых релаксационные спектры известны и различны, дают существенно разные временные зависимости $\lambda_{\text{ef}}(t)$. Для модели Рауза $\lambda_{\text{ef}}(t)$ пропорционально t в интервале $\lambda_{\text{min}} \leq t \leq \lambda_{\text{max}}$, т.е. в области, где релаксационный модуль упругости пропорционален $t^{-1/2}$. Для модели Дои-Эдвардса в области плато высокоэластичности $\lambda_{\text{ef}}(t)$ пропорционально $t^{1/2}$.

Временные зависимости релаксационного модуля и эффективного времени релаксации полистирола с узким ММР ($M_w/M_n = 1.03$), построенные по данным работы²³⁰, представлены на рис. 11. В переходной области от стекло-

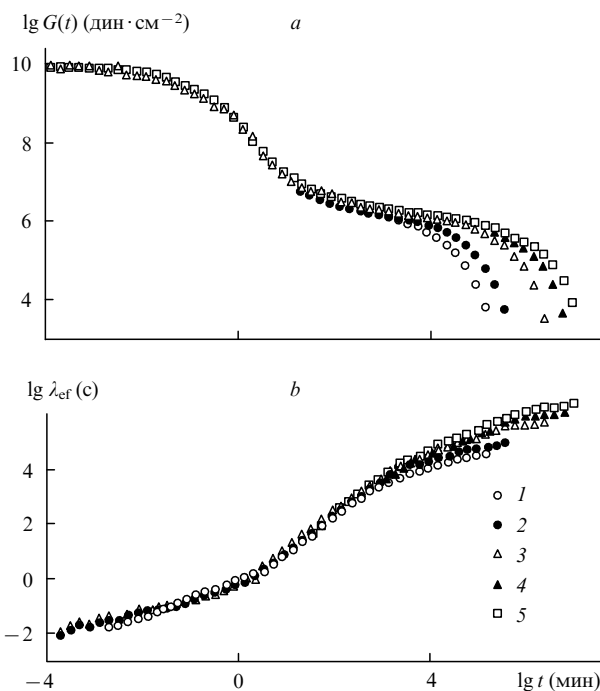


Рис. 11. Релаксационные кривые модуля сдвига (а) и эффективного времени релаксации (б) для полистирола.²³⁰ $M_w \cdot 10^{-3} = 80$ (1), 125 (2), 193 (3), 239 (4), 267 (5). Температура приведения 129°C.

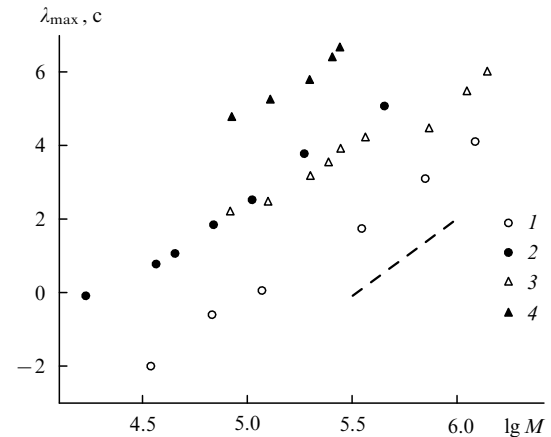


Рис. 12. Зависимость максимального времени релаксации от молекулярной массы полистирола (1–4) по данным работ^{231, 74, 230, 232} соответственно.

Приведенная температура, °C: 1 — 160, 2, 3 — 139, 4 — 127. Штриховая прямая — зависимость $\lambda_{\text{max}} \propto M^4$.

образного состояния к плато высокоэластичности λ_{ef} примерно пропорционально квадратному корню из времени, в области плато эта зависимость почти линейная (показатель степени 1.2), затем зависимость ослабевает в той области, где начинает сказываться эффект молекулярной массы. И, наконец, λ_{ef} становится постоянным и равным максимальному времени. Показано,⁴⁹ что такие же закономерности процесса релаксации напряжения характерны и для других монодисперсных полистиролов (см.^{74, 231, 232}). При этом оказалось, что максимальное время релаксации пропорционально M^4 (рис. 12). Эту зависимость не всегда удается выявить. Действительно, если интервал изменения молекулярных масс не слишком велик, то указанная закономерность может исказиться. Кроме того, измерения релаксации при варьировании молекулярной массы полимера в широких пределах обычно проводят при сильно различающихся температурах и затем, используя принцип температурно-временной суперпозиции, сводят к некоторой выбранной температуре. Небольшие неточности такого сведения могут привести (и приводят, как это видно из данных, представленных на рис. 12) к ошибкам. Анализ всего массива экспериментальных результатов показал, что указанный выше закон выполняется. Найденная зависимость получена также в работах^{104, 233}.

Тот факт, что для монодисперсных полимеров в области плато высокоэластичности λ_{ef} пропорционально $t^{1/2}$, может означать, что РС по этой характеристике ближе к раузовскому.

Зная частотную зависимость эффективного времени релаксации, можно получить⁵¹ два параметра с различной степенью усреднения по временам релаксации. В этом случае для анализа используют отдельно действительную $G'(\omega)$ и мнимую $G''(\omega)$ части релаксационного модуля упругости.

По характеру частотной зависимости эффективного времени релаксации, как и в случае частотной зависимости релаксационного модуля, всю шкалу разбивают на три зоны: терминальную (зона I, низкие частоты), область высокоэластичности (зона II) и высокочастотную область (зона III).

Эффективное время релаксации $\lambda_{\text{ef}w}(\omega)$ в терминальной зоне I имеет, как указано выше (см. формулу (12)), предельное значение, которое не зависит от частоты и равно отношению второго момента распределения по временам релаксации к

первому моменту, т.е. представляет собой средневесовое время релаксации (см. формулу (13)).

В зоне III при $\omega \rightarrow \infty$

$$\lambda_{wIII} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i (h_i/\lambda_i)}.$$

Поскольку в последнее соотношение более существенный вклад вносят малые времена релаксации, то $\lambda_{wIII} < \lambda_{wI}$, и в зоне II — области плато высокоэластичности, $\lambda_{wII}(\omega)$ является падающей функцией от частоты.

Эффективное время релаксации (см. формулу (14)) при $\omega \rightarrow 0$ (зона I) представляет собой среднечисленное время релаксации, также не зависящее от частоты

$$\langle \lambda \rangle_{nI} = \frac{\sum_i h_i(\lambda) \lambda_i}{\sum_i h_i(\lambda)}.$$

В зоне III

$$\lambda_{efn}(\omega) \rightarrow \frac{\sum_i h_i/\lambda_i}{\sum_i h_i/\lambda_i^2}.$$

Эта величина в зависимости от характера спектра может быть как малой, так и достаточно большой. Следовательно, в зоне II зависимость $\lambda_{efn}(\omega)$ может быть весьма сложной.

Таким образом, анализ частотной зависимости эффективного времени релаксации дает возможность оценить спектр времен релаксации благодаря наличию нескольких моментов распределения. В частности, отношение

$$\gamma_I = \frac{\langle \lambda \rangle_{wI}}{\langle \lambda \rangle_{nI}}$$

характеризует ширину распределения по временам релаксации в области I.

Релаксационный спектр модели Рауза выражается соотношением³³ $h_i = n^{-1}$, где n — длина цепи. Поэтому в термальной зоне

$$\langle \lambda \rangle_{wI} = \lambda_{\max} \frac{\sum_{i=1}^n i^{-4}}{\sum_{i=1}^n i^{-2}} \approx \lambda_{\max}$$

и

$$\langle \lambda \rangle_{nI} = \frac{\lambda_{\max}}{n} \sum_{i=1}^n i^{-2} \approx \frac{\lambda_{\max}}{n}.$$

Поскольку, согласно модели Рауза, $\lambda_{\max}$ пропорционально n^2 , то $\langle \lambda \rangle_{wI}$ также растет как n^2 , а $\langle \lambda \rangle_{nI}$ — как n . При этом ширина распределения γ_I увеличивается пропорционально длине полимерной цепи (табл. 9).

Таблица 9. Зависимости характеристик эффективного времени релаксации от длины цепи для различных моделей.⁵¹

Модель	$\langle \lambda \rangle_{nI}$	$\langle \lambda \rangle_{wI}$	$\lambda_{\max}$	$\gamma_{\max}$	$\omega_{\max}$	γ_I
Модель Рауза	n^1	n^2	n^2	—	—	n^1
Модель Дои–Эдвардса	n^3	n^3	n^3	—	—	n^0
Модифицированная модель Рауза	n^1	$n^{1.66}$	$n^{1.7}$	$n^{0.58}$	$n^{-2.2}$	$n^{0.66}$

Для зоны III справедливы следующие соотношения:

$$\langle \lambda \rangle_{wIII} = \lambda_{\max} \frac{n}{\sum_{i=1}^n i^2} \approx \frac{\lambda_{\max}}{n^2},$$

$$\langle \lambda \rangle_{nIII} = \lambda_{\max} \frac{\sum_{i=1}^n i^2}{\sum_{i=1}^n i^4} \approx \frac{\lambda_{\max}}{n^2},$$

Таким образом, ширина распределения γ в этой области частот не зависит от длины цепи.

Согласно модели рептации Дои–Эдвардса, РС описывается соотношением³⁴ $h_i = i^{-2}$; поэтому для зоны I

$$\langle \lambda \rangle_{wI} = \lambda_{\max} \frac{\sum_{i=1,3,\dots}^n i^{-6}}{\sum_{i=1,3,\dots}^n i^{-4}} \approx \lambda_{\max},$$

$$\langle \lambda \rangle_{nI} = \frac{8}{\pi^2} \lambda_{\max} \sum_{i=1,3,\dots}^n i^{-4} \approx \lambda_{\max}.$$

Ширина распределения γ_I не зависит от длины цепи.

Для зоны III

$$\langle \lambda \rangle_{nIII} = \lambda_{\max} \frac{n}{\sum_{i=1}^n i^2} \approx \frac{\lambda_{\max}}{n^2},$$

$$\langle \lambda \rangle_{wIII} = \lambda_{\max} \frac{\sum_{i=1}^n i^{-2}}{n} \approx \frac{\lambda_{\max}}{n},$$

и γ_{III} растет как n .

В области плато высокоэластичности (зона II) величина λ_{wII} пропорциональна ω^{-1} для модели Рауза и $\omega^{-1/2}$ для модели Дои–Эдвардса. Соответственно $\lambda_{nII} \propto \omega^{-1/2}$ и ω^{-1} . Отсюда отношение средних значений времен релаксации также различно для этих моделей: γ_{II} падает в первом случае и растет во втором приблизительно пропорционально корню квадратному из частоты.

Таким образом, различие частотных зависимостей средних значений времен релаксации и их отношений отражает существенное различие релаксационных спектров рассматриваемых моделей.

Средние времена релаксации и их отношение зависят от структуры полимерных цепей. Эту зависимость можно показать на примере неоднородных цепей Рауза, о которых шла речь выше. В качестве примера рассмотрим цепи, структуру которых можно выразить через коэффициенты трения звеньев следующим образом: $F \leftarrow (1-1-1-5)_m-1-1-1-5$, где $m = 0, 1, 2, 3, 4$. Релаксационные спектры, рассчитанные для этих модельных цепей, приведены на рис. 13. Как видно, в отличие от моделей Рауза и Дои–Эдвардса, модель неоднородной раузовской цепи приводит к формированию резко немонотонного дискретного спектра. Зависимости средних времен релаксации от частоты (рис. 14) качественно совпадают с аналогичными теоретическими зависимостями, приведенными выше. Однако частотная зависимость $\gamma(\omega)$ совершенно иная: на кривых появляется резко выраженный максимум. Количественная связь этих параметров с длиной цепи также отлична от соответствующих соотношений, полученных для моделей, рассмотренных выше (см. табл. 9).

В областях I и III величины $\langle \lambda \rangle_w$, $\langle \lambda \rangle_n$ и γ приобретают постоянные значения, причем в первой зоне средние времена пропорциональны длине цепи $n = 4(m+1)$ в степени 1.66 и

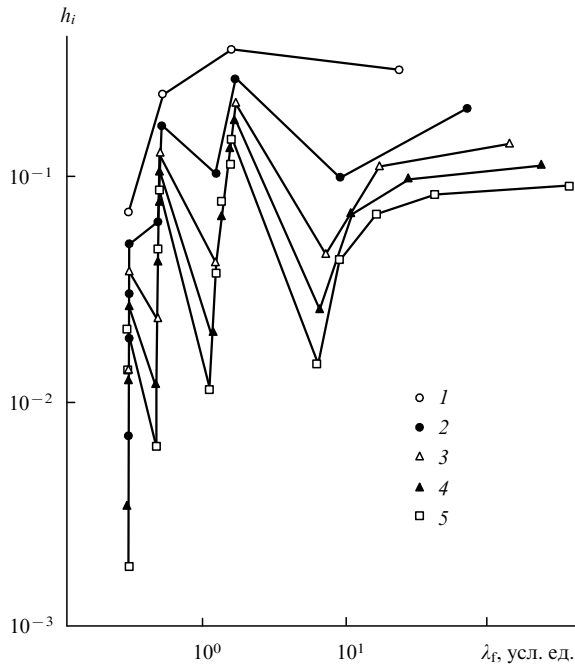


Рис. 13. Релаксационные спектры, рассчитанные для модифицированных цепей Рауза $F \leftarrow (1-1-1-5)_m-1-1-1-5$ с $m = 0$ (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5).⁵¹

1.00 для $\langle \lambda \rangle_{wI}$ и $\langle \lambda \rangle_{nI}$ соответственно, а их отношение $\gamma_I \propto n^{0.66}$ (см. табл. 9); в третьей зоне $\langle \lambda \rangle_{wIII}$ и $\langle \lambda \rangle_{nIII}$ от n не зависят. В области плато высокоэластичности частотная зависимость отношения средних времен релаксации с достаточной точностью может быть представлена в виде степенной функции, причем показатель степени близок к 0.5. Величина максимума и его положение на оси частот зависят от длины цепи: $\gamma_{\max} \propto n^{0.58}$, $\omega_{\max} \propto n^{-2.2}$.

Таким образом, модель неоднородной цепи Рауза по своим релаксационным свойствам является промежуточной между моделями Рауза и Дой-Эдвардса. Этот результат показал, что рассматриваемые релаксационные характеристики, эффективные времена релаксации и их отношение, весьма чувствительны как к типу движения (модели Рауза и Дой-Эдвардса), так и к структуре цепи (классическая и неоднородная модели Рауза).

В качестве примера на рис. 15 приведены частотные зависимости эффективных времен релаксации полистирола, полученные⁵¹ с использованием табличных данных, опубликованных в работе⁵⁰. В терминальной зоне эффективные времена релаксации не зависят от частоты и могут быть определены как средние значения $\langle \lambda \rangle_{wI}$ и $\langle \lambda \rangle_{nI}$.

Зависимость средних времен релаксации от молекулярной массы выражается степенным законом: $\langle \lambda \rangle \sim M^a$. Для $\langle \lambda \rangle_{wI}$ и $\langle \lambda \rangle_{nI}$ показатели степени различны (см. табл. 9), причем в случае $\langle \lambda \rangle_{wI}$ показатель выше. Для всех исследованных полимеров (по данным работ^{53, 57, 58}) зависимость $\langle \lambda \rangle_{nI}$ от молекулярной массы характеризуется значением a , близким к 3.4. Такой же показатель присутствует в известной зависимости вязкости от молекулярной массы.⁴

Значение показателя степени M зависит от способа усреднения по временам релаксации. Это относится как к предельным значениям, так и к области плато высокоэластичности. Анализ зависимостей, приведенных на рис. 15, показал, что для всех значений молекулярных масс с увеличением частоты $\langle \lambda \rangle_{nII}$ спадает практически линейно (точнее, показатель степени близок к 0.9), $\langle \lambda \rangle_{wII}$ пропорционально $\omega^{-0.75}$, так что их отношение растет как $\omega^{0.15}$. С учетом этой зависимости, общей для всех полимеров с узким MMR, можно предположить, что их РС — промежуточные

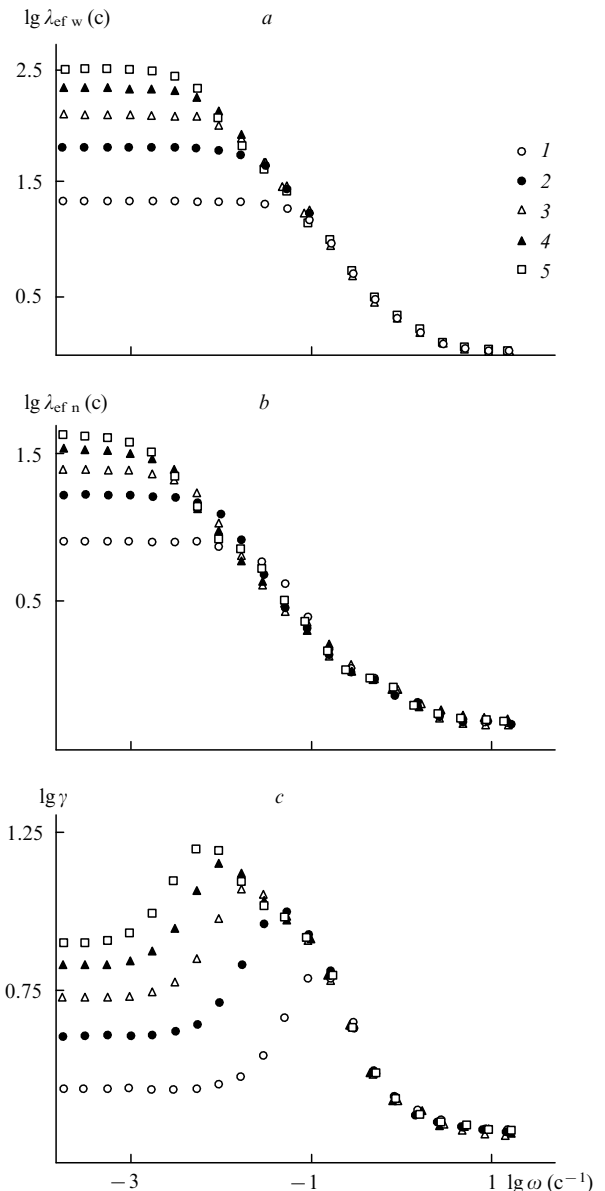


Рис. 14. Зависимости средних времен релаксации (a, b) и их отношения (c) от частоты для модифицированных цепей Рауза, релаксационные спектры которых представлены на рис. 13.⁵¹ 1–5 соответствуют обозначениям на рис. 13.

между широкими, характерными для модели Рауза, и узкими, характерными для модели Дой-Эдвардса. Вид зависимости $\gamma(\omega)$ указывает на сходство РС реальных полимеров и РС полимеров, соответствующих модифицированной модели Рауза.

Сравнение параметров распределения в третьей зоне затруднено тем, что реальные полимеры стеклуются в этой области частот. Резко выраженный максимум на частотной зависимости параметра γ_{II} в отличие от аналогичной зависимости, полученной в модельных расчетах, не является артефактом, а имеет определенный физический смысл. Возможно, появление максимума характеризует переход к стеклованию. Таким образом, зависимость $\gamma(\omega)$ наряду с тангенсом угла механических потерь $\tan \delta$ можно использовать для описания этого перехода.

Положение точки перехода на частотной оси для разных молекулярных масс различно (см. рис. 15, c): увеличение молекулярной массы приводит к сдвигу этой точки в сторону низких частот. Положение максимума на частотной шкале

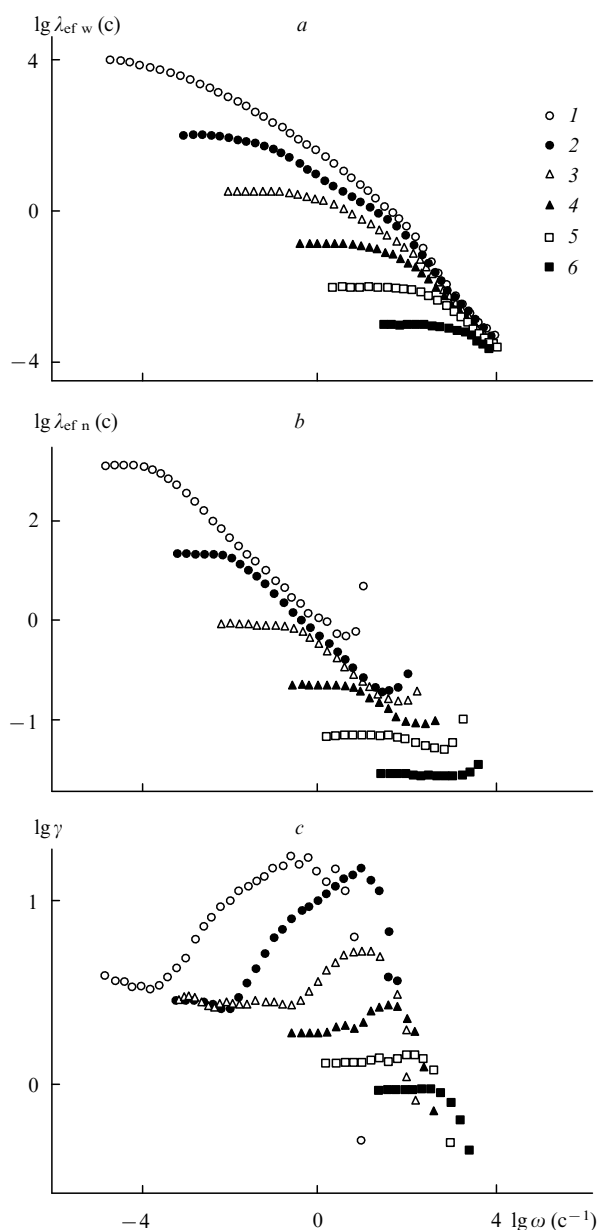


Рис. 15. Зависимости средних времен релаксации (а, б) и их отношения (с) от частоты при $T = 180^\circ\text{C}$ для монодисперсного полистирола, построенные по данным работы⁵⁰. $M \cdot 10^{-3} = 3000$ (1), 770 (2), 275 (3), 128 (4), 70 (5), 39 (6).

приблизительно пропорционально M^{-2} ; данный показатель степени практически совпадает с показателем степени для неоднородной модели Рауза ($n^{-2.2}$).

6. Непрерывный спектр

Развитие модели Каргина – Слонимского – Рауза фактически привело к представлению о том, что РС, характеризующий вязкоупругие свойства полимеров, представляет собой непрерывную функцию,²¹³ поскольку число мод в раузовском спектре равно числу звеньев цепи, а различие времен релаксации ближайших мод много меньше самих величин, т.е. $(\lambda_{i+1} - \lambda_i) \ll \lambda_i$. Такое представление господствовало в науке о полимерах в 1950 – 1960-е годы.^{63, 212} Релаксационное поведение полимеров описывали с помощью РС, которые изображали в виде клина, «ящика» или их сочетания.²¹² И в настоящее время некоторые авторы часто вычисленный дискретный спектр заменяют непрерывной функцией (см.,

например, статью²³⁴), полагая, что только такое представление физически обосновано. Более того, в работе²²⁸ высказана мысль, что дискретизация является необходимой предпосылкой для использования численных методов решения задачи нахождения непрерывного спектра из экспериментальных данных.

В математике определение спектра сводится к обращению преобразования Лапласа (1), (1а) или преобразования Фурье (2), т.е. это вполне решаемая задача

$$H(\lambda) = \hat{H}(s) = \frac{1}{2\pi i} \int_0^\infty g(t) e^{st} dt, \quad (26)$$

где $s = 1/\lambda$.

Трудность заключается в том (если не считать проблемы точности и определенности экспериментальных данных), что, во-первых, пределы интегрирования в формулах (1а) и (26) ограничены возможностями эксперимента; во-вторых, кривые $g(t)$ и $G^*(\omega)$ не являются аналитическими, поэтому интеграл (26) можно найти только с помощью приближенных численных методов.

Пожалуй, наиболее эффективным²³⁵ и вместе с тем наиболее старым²³⁶ является метод, основанный на использовании разложения обращения преобразования Лапласа (1а) в виде ряда²³⁷

$$H_n(\lambda) = \frac{1}{(n-1)!} \sum_{i=1}^n (-1)^i a_m \frac{d^i g(t)}{d(\ln t)^i} \Big|_{t=i\lambda}, \quad (27)$$

являющегося следствием общего соотношения

$$h(\lambda) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[(-1)^n \frac{nt^{n-1}}{(n-1)!} \frac{d^n h(t)}{dt^n} \Big|_{t=n\lambda} \right].$$

Коэффициенты a_{ni} вычисляют с помощью рекуррентного соотношения

$$a_{ni} = (n-1)a_{n-1,i} + a_{n-1,i-1},$$

$i \leq n$.

Обычно при расчете спектров ограничиваются двумя первыми членами ряда (27), так что

$$H(\lambda) = - \frac{dg(t)}{d \ln t} \Big|_{t=\lambda} + \frac{d^2 g(t)}{d (\ln t)^2} \Big|_{t=2\lambda}. \quad (28)$$

В последнее время данный метод был апробирован и широко использован в работах Кимельблата с соавт.^{238–242} для характеристики строения и прогнозирования свойств материалов на основе полиолефинов. В качестве исходных использовали кривые падения давления в цилиндре капиллярного вискозиметра при нестационарном истечении расплава полимера через капилляр после остановки движения поршня. Снижение давления и симбатное уменьшение скорости сдвига, по мнению авторов, обусловлены механизмом, предложенным Виноградовым,^{43, 44} с учетом широкого спектра по временам релаксации, обусловленного полидисперсностью полимера.^{68–71}

Таким образом, вычисленные характеристики спектра, а именно средние времена релаксации $\langle \lambda \rangle_n$, $\langle \lambda \rangle_w$ и $\langle \lambda \rangle_z$ должны коррелировать с характеристиками ММР полимера. Так, в работе²⁴³ утверждается, что «дисперсия спектра релаксации и дисперсия ММР идут рука об руку». Действительно, для различных марок полиэтилена и его сополимеров установлены соответствующие корреляционные связи.²⁴² Например, в случае полиэтилена низкого давления

$$\lg M_n = 4.14 + 0.147 \lg \langle \lambda \rangle_n$$

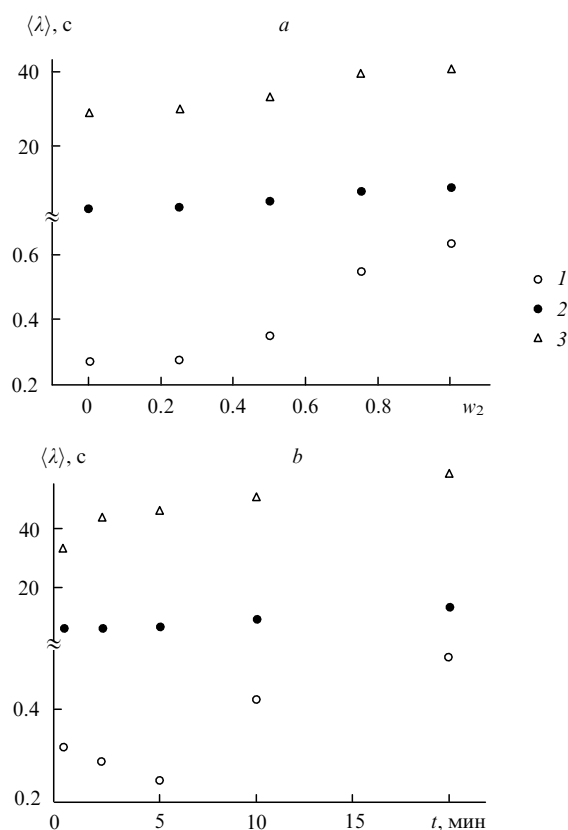


Рис. 16. Зависимости средних времен релаксации $\langle \lambda \rangle_n$ (1), $\langle \lambda \rangle_w$ (2) и $\langle \lambda \rangle_z$ (3) от состава (а) бидисперсной смеси полиэтиленов низкого давления (ПНД) и от времени вулканизации бутылкаучука (b).²⁴² Смесь: компонент 1 — ПНД-277 ($M_w = 6 \cdot 10^4$, $M_w/M_n \approx 5$), компонент 2 — ПНД-273 ($M_w = 2 \cdot 10^5$, $M_w/M_n \approx 15$).

с коэффициентом корреляции $r^2 = 0.89$,

$$\lg M_w = 4.64 + 0.839 \lg \langle \lambda \rangle_w$$

с коэффициентом корреляции $r^2 = 0.96$,

$$\lg M_z = 4.57 + 1.131 \lg \langle \lambda \rangle_z$$

с коэффициентом корреляции $r^2 = 0.92$.

Здесь

$$\langle \lambda \rangle_n = \frac{\int H(\lambda) d \ln \lambda}{\int [H(\lambda)/\lambda] d \ln \lambda}, \quad \langle \lambda \rangle_w = \frac{\int \lambda H(\lambda) d \ln \lambda}{\int H(\lambda) d \ln \lambda},$$

$$\langle \lambda \rangle_z = \frac{\int \lambda^2 H(\lambda) d \ln \lambda}{\int \lambda H(\lambda) d \ln \lambda}.$$

Связь характеристик спектра с топологической структурой полимера иллюстрирует рис. 16, на котором приведена зависимость средних времен релаксации от состава смеси полимеров, различающихся по молекулярной массе (рис. 16,а) и степени сшивания (рис. 16,б).

В монографии²⁴² приведены многочисленные примеры связи характерных особенностей РС с технологическими и физико-механическими свойствами материалов на основе полиолефинов. Именно анализ формы спектральной кривой позволил автору оптимизировать процесс сварки труб из полиэтилена низкого давления и прогнозировать долговечность этих труб. Кривые РС этиленпропиленовых каучуков были критерием при оценке стабильности процесса их синтеза. В основе оптимизации состава термопластичных композиций и сварных конструкций также лежит анализ особенностей формы РС. Существенно, что именно РС, а не экспериментальные кривые спада давления, были чувстви-

тельным инструментом в перечисленных выше и аналогичных разработках.

в. Дискретный спектр. Методы регуляризации

Методы определения дискретного РС обстоятельно проанализированы в обзоре Малкина²²⁶. Автор стремился показать, что определение РС с целью интерпретации экспериментальных данных в общем случае физического смысла не имеет в силу неоднозначности конечного результата. Поэтому при сопоставлении свойств материалов с разной топологической структурой разумнее опираться на характерные точки данных, полученных в прямом релаксационном эксперименте, чем на результаты рассчитанного на их основе РС, так как РС, по мнению автора, «не более чем способ аппроксимации в пределах точности измерений, удобный для различных операций в рамках теории вязкоупругости сплошных сред». Тем не менее опубликованы и продолжают публиковаться многочисленные расчеты РС.

По-видимому, физически наиболее очевидным представляется подход, впервые предложенный в работе²⁴⁴ и широко применяемый при анализе кривых спада свободной индукции (см., например,¹⁹³). Суть подхода заключается в том, что последовательно находят показатели экспоненты и предэкспоненциальные множители функции $\ln[g(t)]$ при $t \rightarrow \infty$. В этом случае кинетика спада кривой определяется экспонентой с наибольшим временем релаксации. Естественно, такое разбиение кривой релаксации достаточно грубое, экспоненты с близкими показателями неразличимы.^{212, 244} Однако, как показал расчет модельных функций, в частности кривой разовой релаксации, первые три члена РС (с наибольшими временами релаксации) определяют достаточно точно. Достоинством подхода является возможность оценить максимальное время релаксации. В частности, таким путем было найдено,²³⁰ что $\lambda_{\max} \propto M^4$.

Принципиально ту же идеологию использовали авторы работы²⁴⁵. Кривую релаксации ориентации полистирольных образцов, выраженную как полином Лежандра $P_2(t)$, аппроксимировали тремя экспонентами (оказалось, что в этом случае достигается наилучшее согласие с экспериментом). Полученные времена релаксации существенно различались. Так, для полимера с молекулярной массой $2.34 \cdot 10^6$ при температуре, на 20° превышающей температуру стеклования, были получены следующие значения: $\lambda_1 = 0.7$, $\lambda_2 = 39$ и $\lambda_3 = 1.65 \cdot 10^4$ с. При этом λ_1 не зависело от молекулярной массы, $\lambda_2 \propto M^{0.5}$ и $\lambda_3 = 2 \lambda_1 M^{1.6}$.

Для нахождения РС (решение задачи, обратной задаче (1)) используют соотношение

$$g(t) = K[h(\lambda)](t) + \varepsilon(t),$$

где K — оператор, связывающий функцию h с экспериментальными данными g , $\varepsilon(t)$ — ошибка. Во многих случаях K — линейный оператор, т.е. он соответствует интегральному уравнению Фредгольма. В качестве примеров линейных обратных задач можно привести анализ экспериментальных данных, полученных методами ЯМР, статического светорассеяния, результатов измерения проводимости резисторов. Линейная теория высокоэластичности включает класс нелинейных задач. Кроме того, как было отмечено во Введении, неизбежные погрешности эксперимента осложняют вычисление РС с помощью соотношения (1). Наконец, данные эксперимента всегда получают в некотором ограниченном интервале. Все эти обстоятельства превращают задачу вычисления РС в некорректную.^{226, 246–248}

Несколько иначе обстоит дело с задачей, обратной задаче, описываемой уравнением (3). Действительно, как показал Винтер,²²⁸ наилучший источник исходных экспериментальных данных для вычисления спектров — частотная зависимость релаксационного модуля $G^*(\omega)$. Кстати, заме-

чено,²²⁸ что $g(t)$ можно точнее определить по той же зависимости, чем непосредственно измерить. Систематические и статистические ошибки удается скорректировать, используя соотношение Крамерса – Кронига

$$\frac{G'(\omega)}{\omega^2} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{G''(x)}{\omega^2 - x^2} dx,$$

(x — переменная интегрирования), следствием которого является равенство (при $h > 0$)

$$\frac{\lambda}{1 + (\omega\lambda)^2} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x}{1 + (x\lambda)^2} \frac{dx}{\omega^2 - x^2}$$

для любого λ .

Ниже сформулированы критерии выбора алгоритма вычисления РС, которые определены не какими-либо объективными обстоятельствами, а персональными предпочтениями. По мнению автора статьи²²⁸, алгоритм должен отвечать следующим требованиям:

- качественный набор данных;
- алгоритм должен быть способен найти оптимальное число деталей, которые могли бы быть получены из эксперимента без проявления артефактов;
- формат спектра должен не задаваться заранее, а свободно устанавливаться путем обработки данных эксперимента;
- получаемые параметры должны иметь физический смысл;
- ошибки, связанные с обрезанием данных эксперимента, должны быть минимизированы;
- необходима проверка качества данных эксперимента (данные всегда в некоторой степени несогласованы, так как отношение сигнал/шум для G' и G'' различно; это может вызвать существенное расхождение между результатами подгонки и экспериментальными данными);
- релаксационный спектр $H(\lambda)$ должен быть выражен как функция или сумма функций, которые можно легко интегрировать;
- число параметров модельных функций не должно быть большим;
- время счета должно быть разумно коротким.

При расчете исходят из того, что функция $H(\lambda)$ существует и она достаточно гладкая, т.е. в малом интервале $[\lambda_i^-, \lambda_i^+]$ в окрестностях λ_i она существенно линейна.

Для компьютерного расчета функцию $g(t)$ необходимо представить в дискретной форме

$$g(t) = \int_0^{\infty} H(\lambda) d \ln \lambda = \sum_{i=1}^{\infty} \int_{\lambda_{i-1}}^{\lambda_{i+1}} H(\lambda_i) d \ln \lambda_i = \sum_{i=1}^{\infty} H(\lambda_i) \cdot \Delta_i,$$

где

$$\Delta_i = \frac{1}{2} \ln \frac{\lambda_{i+1}}{\lambda_{i-1}}.$$

Частоту при дискретизации представляют как $\omega_i = 1/\Delta_i$. Выражение для $g(t)$ принимает вид

$$g(t) = g_0 + \sum_{i=1}^N h_i \exp\left(-\frac{t}{\lambda_i}\right), \quad (29)$$

где $h_i = H(\lambda_i)\Delta_i$.

Благодаря использованию двух рядов данных (G' и G'') проблема некорректности задачи снимается. По этой же причине одновременное использование данных для модуля g и податливости приводит к такому же результату.²⁴⁹ Однозначность решения задачи обусловлена наличием связи между этим модулем и податливостью.

Сущность расчета заключается в минимизации функционала ошибок

$$\frac{1}{Z} \sum_{i=1}^Z \left[\left(\frac{G'(\omega_i)}{\hat{G}'_i} - 1 \right)^2 + \left(\frac{G''(\omega_i)}{\hat{G}''_i} - 1 \right)^2 \right] = \min,$$

где

$$G' = \sum_{i=1}^N h_i \frac{(\omega\lambda_i)^2}{1 + (\omega\lambda_i)^2}, \quad G'' = \sum_{i=1}^N h_i \frac{\omega\lambda_i}{1 + (\omega\lambda_i)^2},$$

$\hat{G}'_i, \hat{G}''_i$ — измеренные данные при Z частотах ω_i .

Величины λ_i , h_i , N можно свободно корректировать в ходе минимизации.

Анализ показал, что результат решения зависит от значения N , однако достаточно быстро достигается выход на устойчивое решение, когда функционал ошибок перестает зависеть от N . Таким образом, число мод спектра ограничено тем минимальным значением N , которое обеспечивает устойчивость решения. Обычно $N \leq 20$.

Полученный этим способом «экономичный» РС обладает свойством единственности в том смысле, что различные дискретные наборы h_i и λ_i приводят к одной и той же непрерывной функции $H(\lambda)$.

На основе результатов экспериментального исследования полипропилена,²⁵⁰ полибутадиена^{56, 141, 251} и полистирола^{141, 234} с использованием программы IRIS (см. сайт <http://128.119.197/Lab/IRIS.html>) сделан вывод о том, что РС монодисперсных полимеров может быть представлен в виде двух ветвей: спадающей при $\lambda \leq \lambda_1$ (λ_1 соответствует точке перегиба) и растущей при $\lambda \geq \lambda_1$

$$H(\lambda) = \begin{cases} mG_N^0 \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^{-n_g} + \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\max}} \right)^{n_e} \right] & \text{при } \lambda \leq \lambda_{\max}, \\ 0 & \text{при } \lambda > \lambda_{\max}. \end{cases} \quad (30)$$

Величина λ_c определяется равенством $H(\lambda_c) = H(\lambda_{\max}) = mG_N^0$ (нижние индексы g и e у показателей степени — первые буквы слов glass и elastic).

Примеры РС указанного типа, которые в современной литературе называют BSW-спектрами,[†] приведены на рис. 17.

В исследовании²⁵¹ на примере полибутадиенов с различной топологической структурой показано, что РС типа BSW состоит из трех ветвей: спадающей при $\lambda \leq \lambda_1$, растущей при $\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_{\max}$ и круто падающей при $\lambda > \lambda_{\max}$

$$H(\lambda) = \left[H_g \left(\frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^{-n_g} + n_e G_N^0 \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\max}} \right)^{n_e} \right] \exp \left[- \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\max}} \right)^{\beta} \right], \quad (31)$$

где

$$H_g = n_e G_N^0 \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\max}} \right)^{n_e} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_c} \right)^{n_g},$$

λ_1 — время, при котором совпадают (пересекаются) две первые ветви. Как правило, $n_g \approx 0.67$, $n_e \approx 0.30$, $\beta = 2$.

Следует заметить, что приведенный выше РС (см. уравнение (31)) не отвечает условию гладкости. В точке $\lambda_{\max}$ кривая претерпевает резкий излом. В частности, если в двойных логарифмических координатах спектр кусочно-линейный, но имеет резкие края, то метод применять нельзя. В работе²⁵² показано, что в этом случае необходимо обратиться к методам регуляризации.

[†] BSW — первые буквы фамилий авторов работы²³⁴.

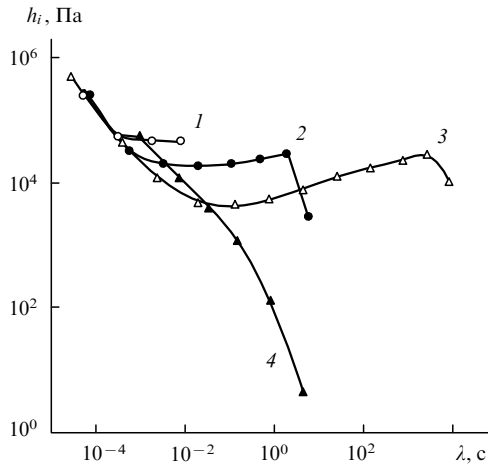


Рис. 17. Непрерывные релаксационные спектры полистирола⁵⁰ (1–3) и полиэтилена низкой плотности²⁶³ (4). $M \cdot 10^{-3} = 39$ (1), 275 (2), 3000 (3).

Метод регуляризации заключается в минимизации функции ошибок $V_{\xi}(\ln h)$ (см.^{252, 253}).

$$V_{\xi}(\ln h) = \sum_{i=1}^M \frac{1}{(\sigma_i')^2} \left[G_{\sigma}'(\omega_i) - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\omega_i \lambda)^2}{1 + (\omega_i \lambda)^2} H(\lambda) d \ln \lambda \right]^2 +$$

$$+ \sum_{i=1}^M \frac{1}{(\sigma_i'')^2} \left[G_{\sigma}''(\omega_i) - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega_i \lambda}{1 + (\omega_i \lambda)^2} H(\lambda) d \ln \lambda \right]^2 + \xi R(\ln h),$$

где σ — стандартное отклонение гауссовой функции ошибок. Регуляризационный член $R(\ln h)$ налагает ограничения, исходя из априорных представлений о виде спектра. Регуляризационный параметр ξ «взвешивает» эти ограничения с учетом некоторых предварительных положений.

В настоящее время для решения некорректных задач методом регуляризации разработаны пакеты программ,[‡] например NLREG,²⁵⁴ GENEREG,²⁵³ CONTIN,²⁵⁵ FTI-KREG.²⁵⁶

Предположение гладкости означает, что

$$R(\ln h) = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{d^2 \ln h}{d(\ln \lambda)^2} \right]^2 d \ln \lambda.$$

Учет резких изменений функции на краях приводит к более общему выражению для R

$$R(\ln h) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[d^2 \ln h / d(\ln \lambda)^2]^2}{\sqrt{1 + [\alpha d^2 \ln h / d(\ln \lambda)^2]^2}} d \ln \lambda, \quad \alpha \geq 0.$$

В таком виде задачу удалось решить²⁵² с помощью программ EPR (Edge Preserving Regularization — регуляризация, сохраняющая края), EPNREG (Edge Preserving Nonlinear Regularization — нелинейная регуляризация, сохраняющая края). Рассмотренный подход можно использовать, если есть основание считать, что РС всюду гладкий, кроме точек перегиба в области λ_1 и $\lambda_{\max}$ (по оценкам 10^{-4} и 10^0 с). Спад в области больших времен, согласно данным работы¹⁵⁴, линейный в двойных логарифмических координатах (тангенс угла наклона ~ -10). Следует отметить, что результаты расчета с помощью программ EPR и IRIS дают практически совпадающие результаты в области $\lambda \leq \lambda_{\max}$.

‡ Программы доступны в Интернете: <http://www.itp.ac.cn/english/itp-net/cpcindex/cpcindex.html>; <http://cpc.cs.qub.ac.uk/simmaries/ADOQ>.

Критерий единственности решения, сформулированный Винтером,²²⁸ по существу означает, что для получения непрерывного спектра безразлично, с каким набором времен релаксации имеет дело вычислитель. Поэтому нахождение РС может быть осуществлено как решение «полуобратной» задачи (т.е. с заданным набором времен релаксации). Именно такое решение было предложено в работах^{257, 258}.

В публикации Лиу²⁵⁷ изложен математический подход к получению дискретного РС по данным о временной зависимости релаксационного модуля или податливости. В основе метода лежит теория аппроксимации.²⁵⁹ Автор считает, что «дискретные времена релаксации и запаздывания не обязательно имеют какой-либо физический смысл, поскольку непрерывные релаксационный модуль и податливость могут быть представлены сколь угодно точно в дискретном виде с использованием различных наборов времен релаксации и запаздывания». Исходя из этого, для времен релаксации он задает следующие соотношения: $\lambda_k = \lambda/k$, $\lambda_k = \lambda/k^2$, $\lambda_k = \lambda/\rho^k$ (k — номер моды, ρ — эмпирический параметр). Минимум функции был найден при помощи неотрицательного метода наименьших квадратов и стандартного пакета программ MATLAB,

$$F(g_0, g_1, \dots, g_n) = \sum_{i=1}^m w_i [G^*(t_i, n) - G(t_i)]^2,$$

где $F(G_0, G_1, \dots, G_n) = \min F(g_0, g_1, \dots, g_n)$ при $g_0, g_1, \dots, g_n \geq 0$, $w_1, w_2, \dots, w_m$ — неотрицательные веса,

$$G^*(t, n) = g_0 + \sum_{j=1}^n g_j e^{-t/\lambda_j}.$$

В работе²⁵⁸ выбран следующий набор времен:

$$\lambda_i = \lambda_{\min} \left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} \right)^{(i-1)/(N-1)},$$

где i — номер моды, N — предельное число мод.

Далее методом наименьших квадратов находили минимум функции $\|\vec{K}\vec{h} - \vec{G}\|$ с ограничением $\vec{h} \geq 0$.

$$\vec{K}_{i,j} = \frac{(\omega_i \lambda_j)^2}{1 + (\omega_i \lambda_j)^2}, \quad i = 1, \dots, m; j = 1, \dots, N,$$

$$\vec{h} = \{h_i\},$$

$$G'_i = h'_i(\omega_i), \quad i = 1, \dots, m,$$

$$G''_i = h''_i(\omega_i), \quad i = m+1, \dots, 2m,$$

$$m \geq N.$$

В качестве исходных были использованы экспериментальные данные по частотной зависимости релаксационного модуля $G^*(\omega)$ полидиметилсилоксана. Полученный спектр стал основой для расчета вязкости η_0 и податливости J_e^0 по формулам

$$\eta_0 = \sum_{i=1}^N h_i \lambda_i, \quad J_e^0 = \frac{1}{\eta_0^2} \sum_{i=1}^N h_i \lambda_i^2,$$

которые с большой точностью совпали с величинами, полученными экспериментально,

$$\eta_0 = \frac{G'(\omega)}{\omega}, \quad \omega \rightarrow 0; \quad J_e^0 = \frac{G''(\omega)}{[G'(\omega)]^2}, \quad \omega \rightarrow 0.$$

Своеобразный метод расчета РС предложен в работах^{260, 261}. Величину $h(\lambda)$ отождествляли с

$$g_{ab} = \int_a^b h(\lambda) d\lambda = \int_{\ln a}^{\ln b} H(\lambda) d \ln \lambda.$$

Узкий частотный отрезок $[ab]$ разбивали на небольшое нечетное $(2L - 1, L = 2, 3, 4)$ число интервалов и центрировали на экспериментальном интервале, который в свою очередь разбивали на k дискретных частот $\omega_k = \omega_0 \exp(kr)$. Обычно принимали $\omega_0 = 10^{-3} - 10^{-2}$; $r = \pi/(2L - 1)$. При этом выражения для составляющих релаксационного модуля имели вид

$$g'_j = -\frac{1}{2} \int_{\ln \omega_{j-1} - \pi/2}^{\ln \omega_{j+1} + \pi/2} \left[E'' \left(\ln \frac{\omega}{\omega_j} + r \right) - E'' \left(\ln \frac{\omega}{\omega_j} - r \right) \right] G'(\omega) d \ln \omega,$$

$$g''_j = -\frac{1}{2} \int_{\ln \omega_{j-1} - \pi/2}^{\ln \omega_{j+1} + \pi/2} \left[E' \left(\ln \frac{\omega}{\omega_j} + r \right) - E' \left(\ln \frac{\omega}{\omega_j} - r \right) \right] G''(\omega) d \ln \omega,$$

$$E'_\varepsilon(x) = E'_\varepsilon(x), \quad E''_\varepsilon(x) = E''_\varepsilon(x), \quad \varepsilon \rightarrow 0,$$

$$E^*_\varepsilon(x) = E'_\varepsilon(x) + iE''_\varepsilon(x) = \frac{1}{\pi} \operatorname{erf} \left(\frac{x + \pi i/2}{\sqrt{2\varepsilon}} \right), \quad \varepsilon > 0.$$

Как видно, в этом методе также не нужен поиск дискретных значений времен релаксации; для набора λ_i вычисляют функцию $h(\lambda_i)$.

Одной из основных причин некорректности задачи нахождения дискретного РС является то, что минимизируемая функция линейна по $h(\lambda)$ и не линейна по λ . В работе²⁶² разработан метод линеаризации функций, заключающийся в следующем. Компоненты комплексного модуля преобразуют в новые функции U_n и V_n при помощи полинома P_n

$$U_n(\omega)^2 = G'(\omega) \prod_{i=1}^n (1 + \lambda_i^2 \omega^2) = \sum_{i=1}^n u_i(\omega^2)^i,$$

$$V_n(\omega)^2 = \omega G''(\omega) \prod_{i=1}^n (1 + \lambda_i^2 \omega^2) = \sum_{i=1}^n v_i(\omega^2)^i,$$

$$P_n(\omega)^2 = \prod_{i=1}^n (1 + \lambda_i^2 \omega^2) = \sum_{i=1}^n p_i(\omega^2)^i.$$

Теперь возникла линейная задача — поиск коэффициентов p_i и u_i или p_i и v_i , — которую можно решить, используя метод наименьших квадратов. Каждая из этих пар величин однозначно связана с парой λ_i и $h(\lambda_i)$ системой простых алгебраических уравнений.

Работоспособность данного метода линеаризации была продемонстрирована путем сравнения искусственно сконструированного спектра с вычисленным по соответствующей релаксационной функции. Кроме того, расчет спектра по G' и G'' (полистирол, 179°C) дал практически совпадающие результаты (рис. 18).

Наконец, в работе Енсена²⁶³ для нахождения РС был использован вариант метода Монте-Карло — моделирующий отжиг.⁸ В соответствии с этим методом генерировали пробные значения h_i и λ_i и проводили поиск глобального минимума функции ошибок. Метод не налагает никаких ограничений на РС, не требует гладкости или даже непрерывности. Недостатком является то, что для достижения глобального минимума иногда необходимо вычислять свыше 10^6 функций, т.е. время счета длительное. Как и в работе²²⁸, на число мод (во избежание шума) было наложено ограничение — так называемый «экономичный» спектр. Это число

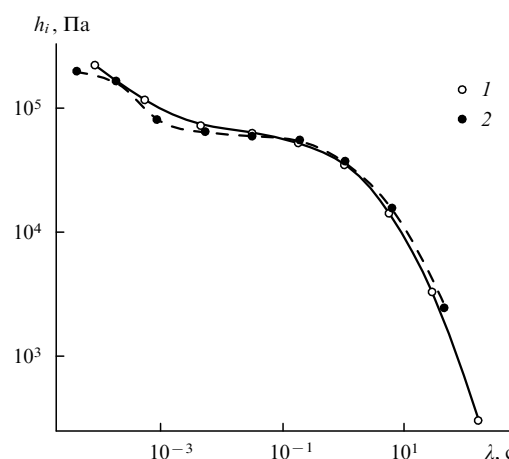


Рис. 18. Релаксационные спектры полистирола, вычисленные по G' (1) и G'' (2).²⁶²

выбирали, используя зависимость величины минимума от числа мод — по выходу на плато.

Рассчитанный таким образом РС полиэтилена низкой плотности приведен в табл. 10.

В работе¹⁰³ расчет РС проводили на основе данных, полученных методом диэлектрической релаксации с использованием алгоритма «ложного положения». Суть метода состоит в том, что экспериментальную зависимость (в данном случае спектр диэлектрических потерь ε'') сравнивают с вычисленной, сформированной на основе произвольной функции распределения. Последнюю уточняют, учитывая полученную ошибку, и такую итерацию проводят до совпадения расчетных и экспериментальных данных. Очевидно, что в этом случае необходимы априорные знания о виде функции распределения, иначе возникает проблема однозначности полученного результата.

Исследователи, за исключением авторов работ^{262, 263}, склоняются к выводу, что физический смысл имеет только непрерывный РС. В этом случае он действительно может служить для характеристики как топологической структуры, так и особенностей динамики макромолекул. Что касается дискретизации, то она может быть произвольной и нужна только как вычислительный прием, не более того. Но, во-первых, в этом случае не вполне понятно, как этот вывод соотносится с результатами расчета моделей, прямо или косвенно приводящих к представлению о дискретном РС. Во-вторых, как видно из сопоставления непрерывных РС, представленных на рис. 17 и 18, результат вычислений неоднозначен. Таким образом, следует заключить, что попытки вычисления дискретного РС, во всяком случае большинство из рассмотренных выше, не привели к достижению цели.

К сожалению, невозможно предложить критерий «правильности» РС, поскольку при его определении необходимо выполнить требование, в соответствии с которым расчетные и экспериментальные данные по $g(t)$ или $G^*(\omega)$ должны совпадать с той или иной точностью. А это автоматически означает удовлетворение всем реологическим характеристикам, так как компоненты тензора напряжения σ_{ij} связаны с релаксационной функцией $g(t)$ (см.⁴)

Таблица 10. Релаксационный спектр полиэтилена низкой плотности при 150°C.²⁶³

k	$\lambda_k, \text{с}$	$h_k, \text{Па}$	k	$\lambda_k, \text{с}$	$h_k, \text{Па}$
1	4.22690885	8.6331	4	0.03429959	7770.0291
2	0.90131057	270.2802	5	0.00724564	23416.7956
3	0.15323119	2296.5292	6	0.00089831	111882.6500

$$\sigma_{12} = \sigma_{21} = \dot{\gamma} \int_0^t g(t-t_1) dt_1,$$

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = 2\dot{\gamma}^2 \int_0^t (t-t_1) \cdot g(t-t_1) dt_1,$$

где $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига.

На наш взгляд, при обсуждении вопросов о вычислении РС смешаны две независимые проблемы. Одна относится к физической адекватности математических моделей, описывающих взаимосвязи вязкоупругих характеристик и основанных на понятии РС. Другая состоит в математически корректной записи этих представлений. Понятно, что нелогично критиковать и отвергать удобное фундаментальное понятие о РС, исходя только из наблюдающихся в вычислительной практике ненадежных результатов его восстановления в рамках неустойчивых форм описания. Поэтому ниже рассмотрен устойчивый метод расчета РС.

3. Устойчивый метод расчета спектра.

Функция распределения по временам релаксации

В работах^{264, 265} предложен альтернативный рассмотренным выше подход к представлению РС с использованием функций распределения²⁶⁶ и интеграла Стильтеса.²⁶⁷ Пусть $P(\lambda)$ — интегральная интенсивность РС. Тогда функции $g(t)$, $G(\omega)$ могут быть выражены интегралом Стильтеса относительно $P(\lambda)$

$$g(t) = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) dP(\lambda), \quad (32)$$

$$G(\omega) = \int_0^\infty \frac{i\omega\lambda}{1+i\omega\lambda} dP(\lambda). \quad (33)$$

Дискретному спектру будет соответствовать ступенчатая функция распределения

$$P(\lambda) = \sum_{k=1}^N h_k \chi(\lambda - \lambda_k), \quad (34)$$

где χ — единичная функция Хевисайда. Непрерывному спектру соответствует функция распределения

$$P(\lambda) = \int_0^\lambda h(\xi) d\xi \quad (35)$$

(ξ — переменная интегрирования), т.е. $P(\lambda)$ является первообразной для плотности $h(\lambda)$.

Вопрос о единственности функции $P(\lambda)$ и ее устойчивости к возмущениям $g(t)$ и $G^*(\omega)$ рассмотрен в работе²⁶⁵. При построении $P(\lambda)$ по кинетической функции $g(t)$ (изложение частотного варианта восстановления отличается незначительно) было показано, что свойство единственности вытекает из свойства однозначной обратимости преобразования Лапласа. Свойство устойчивости сформулировано в терминах слабой сходимости монотонных функций на положительной полуоси R_+ как следующий принцип непрерывности.^{267, 268}

Пусть g_n , P_n ($n = 1, 2, \dots$), g , P — последовательность из кинетических кривых и соответствующих функций распределения. Тогда сходимость $g_n(t) \rightarrow g(t)$ при всех $0 \leq t < \infty$ равносильна слабой сходимости $P_n \Rightarrow P$ на R_+ .

При доказательстве этого утверждения использовано²⁶⁵ комбинирование теоремы Хелли о выборе сходящейся подпоследовательности монотонных функций и свойства единственности.

Свойства единственности и непрерывности означают, что задача, обратная задаче (35) по отношению к $P(\lambda)$, а не $h(\lambda)$, является корректно поставленной и для ее решения не требуется привлечения техники регуляризации.

Для получения способа устойчивого восстановления $P(\lambda)$ по приближенным значениям кинетического и частотного модулей введено понятие обобщенного решения как решения задачи минимизации функционала ошибок. В простейшем случае квадратичного функционала эта процедура состоит в решении задач

$$\int_T v(t) \left[\int_0^\infty \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) dP(\lambda) - g(t) \right]^2 dt \rightarrow \min, \quad (36)$$

$$\int_\Omega \mu(\omega) \left[\int_0^\infty \frac{i\omega\lambda}{1+i\omega\lambda} dP(\lambda) - G(\omega) \right]^2 d\omega \rightarrow \min, \quad (37)$$

где $v(t)$ и $\mu(\omega)$ — некоторые неотрицательные весовые функции, определяющие функционал ошибок, а T , Ω — области определения экспериментально измеренных $g(t)$ и $G(\omega)$ соответственно. Минимум ищется в классе всех функций распределения.

Решение $P(\lambda)$ задач (36) и (37) называется оптимальным интегральным представлением (ОИП) соответствующих функций кинетического или частотного модуля. При постановке этих задач можно без их заметного усложнения задать разнообразные ограничивающие условия, учитывающие априорную информацию об искомом РС. Выбор весовых функций свободный и определяется априорным знанием о распределении экспериментальных ошибок. Например, постоянные $v(t)$, $\mu(\omega)$ разумно применять для относительно узких (2–3 декады) диапазонов t , ω . Выбор в качестве весов $v(t) = t^{-1}$, $\mu(\omega) = \omega^{-1}$ дает равномерный в логарифмическом масштабе функционал ошибок, который естественно использовать для обработки данных с широким диапазоном изменения t , ω (свыше 4 декад). Для ОИП доказаны²⁶⁴ свойства существования, единственности и устойчивости. При этом оказалось, что запас устойчивости неожиданно велик: ОИП устойчивы как к интегрально малым погрешностям функций $g(t)$, $G(\omega)$, так и к белому шуму конечной амплитуды, наложенному на них. Все результаты справедливы и для более общего комбинированного функционала ошибок, позволяющего восстанавливать $P(\lambda)$ по вещественной и мнимой частям $G(\omega)$ или их сочетанию.

При численной реализации метода множество времен измерения $\{t_j\}$, $j = 1, \dots, n$ конечно. При дискретизации непрерывной задачи путем введения фиксированной сети узлов $\{\lambda_i\}$, $i = 1, \dots, m$, искомая функция распределения аппроксимируется ступенчатой функцией

$$P(\lambda) = \sum_{i=1}^m h_i \chi(\lambda - \lambda_i), \quad (38)$$

где $h = \{h_i\}$, $i = 1, \dots, m$ — набор неизвестных неотрицательных коэффициентов. После применения к внешним интегралам (36), (37) некоторой линейной квадратурной формулы, в качестве дискретных аналогов получим

$$\sum_{j=1}^n v_j \left[\sum_{k=1}^m \exp\left(-\frac{t_j}{\lambda_k}\right) h_k - g(t_j) \right]^2 \rightarrow \min, \quad h \geq 0, \quad (39)$$

$$\sum_{j=1}^n \mu_j \left[\sum_{k=1}^m \frac{i\omega_j \lambda_k}{1+i\omega_j \lambda_k} h_k - G(\omega_j) \right]^2 \rightarrow \min, \quad h \geq 0. \quad (40)$$

Здесь v_j , μ_j — некоторый набор положительных весовых коэффициентов, определяемых совокупностями узлов $\{t_j\}$, $\{\omega_j\}$. Эти коэффициенты задействованы в квадратурной

схеме. Например, постоянные весовые коэффициенты получаются при использовании формулы прямоугольника для равномерно распределенных узлов при $v(t) = 1$, $\mu(\omega) = 1$, либо для логарифмически равномерно распределенных узлов при $v(t) = t^{-1}$, $\mu(\omega) = \omega^{-1}$.

Задачи (39), (40) решают методом квадратичного программирования при помощи ряда эффективных конечно-шаговых алгоритмов, доступных в стандартных пакетах математических программ (MAPLE, MATLAB) и фортран-библиотеках (IMSL, CXML), в их числе алгоритм неотрицательного метода наименьших квадратов NNLS.²⁶⁹ Определенные трудности при численном решении могут возникнуть из-за высокой размерности этих задач (m , n могут быть равны нескольким сотням): для достижения хорошей аппроксимации исходных непрерывных задач (36), (37) дискретными аналогами необходимо иметь примерно 10–30 узлов t_j , ω_j , λ_k на декаду соответствующего диапазона.

При восстановлении РС из модельных и реальных данных способ размещения экспериментальных и расчетных узлов сам по себе никак не влияет на качество решения, существенно лишь их густота. При различных способах задания узлов вычисляют различный набор весов. Итоговая первообразная ступенчатая функция распределения $P(\lambda)$ совпадает с точностью, определяемой густотой сеток и величинами ошибок в $g(t)$ и $G(\omega)$. Не имеет значения неединственность решения, возможная при $m > n$, поскольку любой набор параметров h , реализующий минимумы (39), (40), дает равноценную аппроксимацию распределения РС.

Поскольку свойство устойчивости восстанавливаемых описанным методом функций распределения РС имеет место только в специфическом «слабом» смысле, уместно пояснить характеристики РС, согласованные с устойчивостью такого рода. По определению слабой непрерывности устойчивыми являются линейные интегральные средние функции распределения типа

$$\int_{R_+} f(\lambda) dP(\lambda),$$

где $f(\lambda)$ — некоторая непрерывная усредняющая функция. Частным случаем усреднения являются моменты, для которых $f(\lambda) = \lambda^n$. Устойчив, как сказано выше, график функции распределения, причем как «геометрическая фигура в целом». Напротив, локальные числовые характеристики, в частности плотность $h(\lambda) = dP(\lambda)/d\lambda$, неустойчивы. Метод конвертирования дискретного РС в функцию плотности путем прямой интерполяции гребенчатого графика набора δ -функций не дает «слабой устойчивости», как это постули-

ровано в работе¹⁴¹. Для корректного сглаживания произвольных, в частности дискретных, РС следует привлекать интегральное усреднение по тому или иному ядру.

В работе²⁶⁵ работоспособность метода проиллюстрирована на примерах восстановления спектра олигомерной неоднородной цепи Рауза,^{214,215} непрерывного BSW-спектра¹⁴¹ и частотного модуля полистирола по экспериментальным данным.²³⁴

В модельном примере восстановления РС по кинетике релаксации длины эквидистантной цепи с числом неоднородных звеньев $n = 6$ по формуле (2) была рассчитана частотная зависимость модуля $G^*(\omega)$. В расчетных узлах (t, ω) был наложен шум размаха $\varepsilon = 10^{-2}$ и 10^{-3} от максимума соответствующей амплитуды, сформированный программно-генератором равномерно распределенных случайных чисел. Вычисленные коэффициенты h_i , λ_i , а также соответствующие моменты

$$\mu_k = \int \lambda^k dP(\lambda)$$

для $k = 0, 1, 2$ приведены в табл. 11. При имитации эксперимента было использовано $n = 300$ логарифмически равномерных времен и частот в областях $t \in [10^{-4}, 10^3]$, $\omega \in [10^{-1}, 10^5]$, а восстановление спектра проведено по схеме (39), (40) на логарифмически равномерной сетке из $m = 400$ узлов в области $\lambda \in [10^{-2}, 10^2]$.

Анализ данных, приведенных в табл. 11, показал, что восстановление по G по сравнению с восстановлением по g дает РС, более близкий к истинному. При уменьшении шума (величины ε) точность расчета повышается. И хотя рассчитанный РС несколько отличается от теоретического, совпадение моментов во всех случаях практически идеальное.

В другом примере рассмотрено восстановление РС по частотному модулю релаксации напряжения, определенному в серии экспериментов.²³⁴ Проанализированы данные для моносиперсного полистирола с молекулярной массой $M = 3 \cdot 10^6$. В этом примере рассмотрен массив из $n = 44$ комплексных данных. При расчете по схеме (40) использована логарифмически равномерная сетка с $m = 400$ в области $\lambda \in [10^{-5}, 10^4]$.

Дискретный спектр, восстановленный по методу ОИП, представлен на рис. 19. Экспериментальные данные приближены к рассчитанной после восстановления теоретической кривой $G(\omega)$ с квадратичной ошибкой $\sim 1\%$ (см. рис. 19,а). На рис. 19 произведено наложение графиков ОИП- и IRIS-восстановлений. Ошибки аппроксимации частотных модулей в обоих восстановленных РС близки по порядку, но ОИП-

Таблица 11. Параметры релаксационного спектра модифицированной цепи Рауза, вычисленного по методу ОИП (λ в усл. ед.).

Точный спектр ^а		$\varepsilon = 0.01$				$\varepsilon = 0.001$			
		восстановлен по $g(t)$ ^б		восстановлен по $G(\omega)$ ^с		восстановлен по $g(t)$ ^д		восстановлен по $G(\omega)$ ^с	
λ	$h(\lambda)$	λ	$h(\lambda)$	λ	$h(\lambda)$	λ	$h(\lambda)$	λ	$h(\lambda)$
$0.5586 \cdot 10^0$	$0.2287 \cdot 10^{-1}$	$0.4281 \cdot 10^{-1}$	$0.5865 \cdot 10^{-3}$	$0.5813 \cdot 10^0$	$0.2637 \cdot 10^{-1}$	$0.1000 \cdot 10^{-1}$	$0.8093 \cdot 10^{-4}$	$0.6088 \cdot 10^0$	$0.1699 \cdot 10^{-1}$
$0.1068 \cdot 10^1$	$0.1409 \cdot 10^{-1}$	$0.9439 \cdot 10^0$	$0.1910 \cdot 10^{-1}$	$0.5949 \cdot 10^0$	$0.1432 \cdot 10^{-2}$	$0.5813 \cdot 10^0$	$0.7610 \cdot 10^{-2}$	$0.6230 \cdot 10^0$	$0.1268 \cdot 10^{-1}$
$0.1671 \cdot 10^1$	$0.3533 \cdot 10^{-1}$	$0.9660 \cdot 10^0$	$0.4656 \cdot 10^{-1}$	$0.1643 \cdot 10^1$	$0.1376 \cdot 10^{-1}$	$0.5949 \cdot 10^0$	$0.1872 \cdot 10^{-1}$	$0.1568 \cdot 10^1$	$0.6310 \cdot 10^{-3}$
$0.3165 \cdot 10^1$	$0.9069 \cdot 10^{-2}$	$0.1760 \cdot 10^1$	$0.1874 \cdot 10^{-2}$	$0.1681 \cdot 10^1$	$0.3862 \cdot 10^{-1}$	$0.1464 \cdot 10^1$	$0.8293 \cdot 10^{-2}$	$0.1605 \cdot 10^1$	$0.3941 \cdot 10^{-1}$
$0.1087 \cdot 10^2$	$0.4186 \cdot 10^0$	$0.1041 \cdot 10^2$	$0.4172 \cdot 10^0$	$0.1065 \cdot 10^2$	$0.1047 \cdot 10^{-1}$	$0.1498 \cdot 10^1$	$0.3593 \cdot 10^{-1}$	$0.2547 \cdot 10^1$	$0.9668 \cdot 10^{-2}$
		$0.1066 \cdot 10^2$	$0.1067 \cdot 10^{-1}$	$0.1090 \cdot 10^2$	$0.4086 \cdot 10^0$	$0.3360 \cdot 10^1$	$0.1036 \cdot 10^{-1}$	$0.2606 \cdot 10^1$	$0.9614 \cdot 10^{-3}$
		$0.1000 \cdot 10^3$	$0.3831 \cdot 10^{-2}$	$0.1000 \cdot 10^3$	$0.1176 \cdot 10^{-2}$	$0.3438 \cdot 10^1$	$0.7915 \cdot 10^{-3}$	$0.1065 \cdot 10^2$	$0.8226 \cdot 10^{-1}$
						$0.1066 \cdot 10^2$	$0.5521 \cdot 10^{-1}$	$0.1090 \cdot 10^2$	$0.3374 \cdot 10^0$
						$0.1090 \cdot 10^2$	$0.3630 \cdot 10^0$	$0.8910 \cdot 10^2$	$0.7645 \cdot 10^{-6}$
								$0.9118 \cdot 10^2$	$0.3044 \cdot 10^{-4}$

^а $\mu_0 = 0.5$, $\mu_1 = 4.666$, $\mu_2 = 49.67$; ^б $\mu_0 = 0.4998$, $\mu_1 = 4.907$, $\mu_2 = 84.82$; ^с $\mu_0 = 0.5004$, $\mu_1 = 4.788$, $\mu_2 = 61.69$; ^д $\mu_0 = 0.5$, $\mu_1 = 4.665$, $\mu_2 = 49.66$;

^е $\mu_0 = 0.5$, $\mu_1 = 4.668$, $\mu_2 = 49.9$.

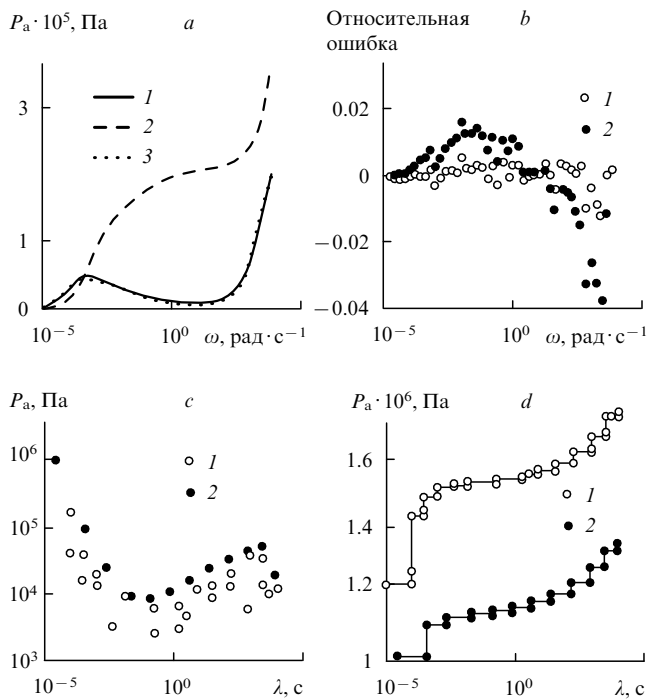


Рис. 19. Восстановление РС монодисперсного полистирола с $M = 3 \cdot 10^6$ по комплексному частотному модулю $G(\omega)$ на основе данных работы⁵⁰.

a — экспериментальные $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ (1) и соответствующие расчетные кривые (2, 3); *b* — относительная ошибка аппроксимации $G'(\omega)$: ошибка ОИП-восстановления (1), ошибка IRIS-восстановления (2); *c* — восстановленный дискретный РС: ОИП-спектр (1), IRIS-спектр (2); *d* — функции распределения восстановленных дискретных РС: ОИП-спектр (1), IRIS-спектр (2) (данные работы²⁶⁵).

уклонение «случайно», а IRIS-уклонение явно имеет систематические «волны» (см. рис. 19, *b*). На рис. 19, *d* отчетливо видна параллельность графиков функций распределения в зоне $\lambda \in [10^{-4}, 10^1]$. Параллельный сдвиг функций распределения из-за начальных скачков в данном случае свидетельствует о существенном расхождении восстановлений, обусловленном недостаточной шириной окна данных в области высоких частот.

Таким образом, в среднем диапазоне ОИП- и IRIS-восстановления РС близки в терминах функций распределения, хотя параметры индивидуальных линий существенно различны (см. рис. 19, *c*).

С помощью теории ОИП Стилтеса можно объяснить, почему непохожие на первый взгляд результаты различных вариантов восстановления РС согласуются по интегральным характеристикам. Согласие возникает, если эти результаты достаточно хорошо аппроксимируются экспериментальными данными и удовлетворяют некоторому ограничению принадлежности «выпуклому локально слабо компактному множеству», которое выделяется, например, простейшим условием неотрицательности. В таком случае в соответствии с теорией ОИП независимо от способа получения РС будет близок к истинному в терминах функций распределения.

К этому надо добавить, что представление РС в виде интегральной функции распределения $P(\lambda)$ вообще снимает проблему неединственности его представления. На примерах, приведенных в статье²⁶⁵, различные, казалось бы, спектры дают практически одну и ту же функцию $P(\lambda)$. Повидимому, этим можно объяснить «нечувствительность» эксперимента к локальному виду РС, как это показано во многих работах и подытожено в обзоре²²⁶.

С использованием метода ОИП получают устойчивые значения моментов (и вообще любых интегральных характе-

ристик) РС. Локальные же характеристики РС, в частности предельные времена релаксации, неустойчивы и неинформативны. Поэтому факт зависимости максимального значения времени релаксации от способа восстановления РС, на который указано в работах^{226, 229}, не является существенным, поскольку релаксационные свойства определяют моменты распределения. А они-то, как видно, обладают высокой степенью устойчивости.

Вместе с тем предлагаемый математический подход позволяет разделить экспериментальные методы определения РС полимера на приводящие к артефактам и дающие разумный результат. Формально задача минимизации функционала ошибок в классе монотонных функций распределения всегда имеет единственное решение, т.е. ОИП. Полученный в итоге спектр дает, по определению, наилучшее возможное объяснение экспериментальных данных при использовании линейной модели с неотрицательным РС, имеющим физический смысл и связь со структурой полимера. Но в линейной теории возможны ситуации со знаменитым разложением вязкоупругих функций по экспоненциальным модам. Признаком реализации этого случая является то, что найденное ОИП не обеспечивает хорошего, с точностью до шума, воспроизведения экспериментальных зависимостей $g(t)$, $G(\omega)$. Например, если в задаче по релаксации длины цепи, рассмотренной выше, начальное состояние цепочки не является эквидистантным, то получить неотрицательный РС, воспроизводящий модельную релаксацию, невозможно, так как некоторые из коэффициентов при экспоненциальных членах в формуле (1) отрицательны. Данное обстоятельство указывает на то, что установление РС как характеристики структуры полимера требует определенной постановки эксперимента.²²⁵ Известно, что в случае релаксации цепи Рауза в режиме деформации и напряжения получается несколько различных РС (см. работу³³, а также рис. 10). Очевидно, это обусловлено тем, что структура полимера проявляется опосредованно в случае перемещения цепи как целого (поэтому РС зависит от характера ее движения). Это отчетливо видно при сопоставлении моделей Рауза и Дои–Эдвардса.³³

Таким образом, задача восстановления монотонной функции распределения времен релаксации по кинетической кривой или частотному модулю математически корректна. Просто трактовать ее необходимо в рамках метода ОИП, а не традиционно, как задачу подгонки (фиттинга) набора параметров точечного спектра или как решение интегрального уравнения первого рода относительно функции плотности непрерывного спектра.

Итак, для предложенного в работах^{264, 265} подхода к расчету РС характерно следующее.

Точность восстановления функции распределения РС и любых ее интегральных средних лимитирована лишь систематической ошибкой и «густотой» экспериментальных данных.

Теоретически методом ОИП можно восстановить РС с любой точностью по набору кинетических или частотных данных в любых диапазонах. Однако при сужении диапазонов необходимо резко увеличить точность и число данных.

Для надежного восстановления РС необходимо, чтобы окно эксперимента было шире зоны сосредоточения РС на 1–2 порядка при «кинетическом» восстановлении и на 3–4 порядка при «частотном» восстановлении; в противном случае функция распределения определяется с точностью до начального скачка, локальная структура которого неинформативна, а также резко падает точность определения моментов.

Утверждения, что РС — это фикция, несостоятельны, поскольку опираются на математически некорректный аппарат как при дискретном, так и при непрерывном описании. Наличие устойчивого математического аппарата ОИП для восстановления РС из данных динамических экспериментов,

разумеется, не означает, что РС есть физическая реальность. Однако предложенный подход делает перспективным и актуальным пересмотр (уже на основе устойчивой трактовки РС в терминах функций распределения) результатов релаксационных экспериментов с целью выяснения рамок применимости понятия о РС как фундаментальной характеристики и его связи со структурой полимеров.

4. Проявление топологической структуры в релаксационных спектрах

Исследованию связи релаксационного поведения полимеров с их топологической структурой посвящена довольно обширная литература (см. раздел III), однако, сведений о непосредственной связи РС с параметрами топологической структуры немного по вполне понятной причине — проблематичности их расчета (см. раздел IV.2). Тем не менее некоторые данные имеются.

В первую очередь речь может идти об исследованиях BSW-спектров и работах, выполненных Винтером с соавт.^{57, 83, 138–141, 152, 172, 228, 234, 250, 251, 270}

Зависимость характера BSW-спектра от молекулярной массы для монодисперсных полимеров (см. формулу (31) и рис. 17) определяется двумя параметрами: $\lambda_{\max}$ и λ_1 . Первый из них связан с M стандартным соотношением

$$\lambda_{\max} = KM^a,$$

или, согласно данным работы⁵⁶,

$$\lambda_{\max} = \lambda_c \left(\frac{M}{M_c} \right)^a.$$

Отношение $\lambda_{\max}/\lambda_c$ определяет протяженность плато высокоэластичности, M_c по физическому смыслу близко к M_e . Соответственно, λ_1 определяется соотношением

$$\lambda_1 = \lambda_c \left(\frac{M}{M_c} \right)^{an_c/(n_c+n_g)}.$$

Численные значения параметров BSW-спектра для полистирола и полибутадиена приведены в табл. 12 по данным работ^{57, 83}.

На основании результатов исследования бинарных смесей монодисперсных полистирола и полибутадиена^{83, 234} сделан вывод, что результирующий РС может быть выражен соотношением

$$H(\lambda) = \sum_i B_i H_i \left(\frac{\lambda}{A_i} \right),$$

где

$$\sum_i B_i = 1, B_2 = w_2^2 + aw_1w_2, a \approx 0.1,$$

если молекулярные массы компонентов несильно различаются, w_i — весовая доля фракции. Коэффициенты A_i слабо

Таблица 12. Численные значения параметров BSW-спектра для полистирола и полибутадиена.

Параметр	Полистирол	Полибутадиен
G_N^0 , Па	$2.28 \cdot 10^5$	$1.65 \cdot 10^6$
n_c	0.23	0.23
n_g	0.67	0.73
λ_c , с	$2 \cdot 10^{-4}$	$4.04 \cdot 10^{-7}$
M_c	$1.66 \cdot 10^4$	$2.714 \cdot 10^3$
a	3.43	3.52
T , °C	180	28

зависят от состава смеси. Их связь с молекулярными массами компонентов выражается как $A_i = \lambda_{\max, i, b} / \lambda_{\max, i}$ — отношение максимальных времен релаксации компонента в смеси и в чистом виде.

Очевидно, что полученное соотношение не соответствует обычно постулируемой^{34, 271} аддитивности по временам релаксации.

Следует, однако, заметить, что РС смеси, рассчитанный методом EPR,²⁵² мало похож на BSW-спектр, хотя, как было отмечено выше, для монодисперсных полимеров оба метода — EPR и IRIS — дают идентичные РС.

При установлении связи релаксационных свойств полимеров с их MMP часто обращаются к зависимости времен релаксации от молекулярной массы. Если речь идет о зависимости $\lambda_{\max}$ (или какого-либо среднего, например $\langle \lambda \rangle_w$), от молекулярной массы типа $\lambda_{\max} \sim M^a$, это понятно. Но в ряде работ (см., например,^{104, 258, 271–273}) такая зависимость предлагается для каждого из времен РС, так что функцию $h(\lambda)$ просто заменяют на $h(M^a)$. Легко показать, хотя бы на примере раузовского РС, что такая замена ошибочна, ибо при изменении длины цепи в первую очередь меняется число мод.

Изучение звездообразных полимеров²⁵¹ привело к значительному усложнению BSW-спектра даже по сравнению со спектром, описываемым уравнением вида (31): оказалось, что выражение (31) должно быть дополнено членом

$$n_0 G_0 \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^{n_0} \exp \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^\beta.$$

Значения параметров релаксации таким образом модифицированного выражения для BSW-спектра ряда звездообразных полибутадиенов с регулярной структурой приведены в табл. 13. В пределах ошибки эксперимента параметры G_N^0 , H_g и λ_c могут считаться не зависящими от молекулярной массы и числа ветвей, тогда как G_0 , $\lambda_{\max}$ и λ_1 , вероятно, больше зависят от молекулярной массы, чем от числа ветвей. На величину λ_0 оказывают влияние обе структурные характеристики. Качественно, как считают авторы работы²⁵¹, эти результаты не противоречат теоретическим представлениям.^{274, 275} Однако для получения каких-либо количественных заключений слишком мало данных.

Таблица 13. Численные значения параметров РС звездообразных полибутадиенов (для всех полимеров $n_g = 0.67$, $n_c = 0.30$; β лежит в интервале 0.8–1).²⁵¹

Число ветвей	$M_a \cdot 10^{-3}$	G_N^0 , МПа	λ_c , с	$\lambda_{\max} \cdot 10^{-4}$, с	λ_1 , с	H_g , МПа	$G_0 \cdot 10^3$, МПа	$\lambda_0 \cdot 10^{-6}$, с
Линейный полибутадиен	155	1.65	0.86	90	40.5	0.49	—	—
4	11.25	2.19	0.55	0.4	8.61	0.66	—	—
62	6.3	2.51	0.37	0.015	2.38	0.75	6.08	0.0065
64	23.9	2.00	0.53	0.75	10.2	0.59	17.8	0.55
124	6.8	2.51	0.37	0.015	2.38	0.75	6.08	0.0305
125	13	2.72	0.54	0.3	7.75	0.82	1.48	0.6
114	26.1	2.05	0.66	2.5	17.4	0.62	0.89	4.92
127	47	1.66	1.00	5.4	25.5	0.49	11.2	13.2

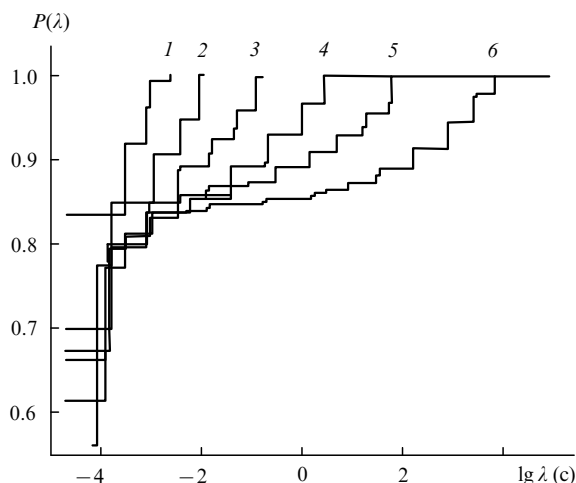


Рис. 20. Релаксационные спектры монодисперсных полимеров полистирола в виде функций распределения $P(\lambda)$, построенные по данным работы⁵⁰.
 $M \cdot 10^{-3} = 39$ (1), 70 (2), 128 (3), 275 (4), 770 (5) и 3000 (6).

Анализ спектров, вычисляемых по методу ОИП, также базируется на крайне ограниченном материале,^{276,277} поскольку сама задача в приложении к полимерам сформулирована только в последнее время.^{264,265}

Релаксационные спектры полимеров в терминах интегральных функций распределения, построенные методом ОИП по данным работы⁵⁰, приведены на рис. 20. Возникает вопрос о методах сравнения функций распределения, а следовательно, об их количественной характеристике. Наиболее очевидным является метод центральных моментов,²⁷⁸ определяемых в случае интеграла Стилтеса формулой

$$\mu_k(\lambda) = \int (\lambda - \langle \lambda \rangle)^k dP(\lambda),$$

где $\langle \lambda \rangle$ — среднеарифметическое значение случайной величины λ . При этом в качестве характеристик разумно использовать такие параметры, как дисперсия $\sigma = (\mu_2)^{1/2}$, асимметрия (скошенность) $\gamma_1 = \mu_3/\sigma^3$ и эксцесс (крутизна) $\gamma_2 = \mu_4/\sigma^4 - 3$. Соответствующие величины для функций распределения, представленных на рис. 20, приведены в табл. 14. Как видно, средние значения времен релаксации и дисперсия являются функциями молекулярной массы (см. также табл. 1), тогда как асимметрия и эксцесс в рамках разброса видимой зависимости не проявляют. Следовательно, можно утверждать, что РС монодисперсных полимеров с различающимися молекулярными массами, выраженные через функции распределения $P(\lambda)$, подобны.

Влияние ММР полимеров на РС, как можно судить по данным, приведенным в табл. 15, проявляется не только в

Таблица 14. Характеристики функций распределения $P(\lambda)$ для монодисперсных полистиролов различной молекулярной массы.

M	$\langle \lambda \rangle_n, c$	$\langle \lambda \rangle_w, c$	σ	γ_1	γ_2
3 000 000	2070	20750	31200	1.34	−0.181
770 000	19.93	56.05	32.01	1.702	4.566
275 000	0.916	3.245	4.326	2.807	6.387
128 000	0.0465	0.09115	0.0379	−0.984	−0.707
70 000	0.0045	0.00706	0.0029	−0.965	−0.776
39 000	$9.456 \cdot 10^{-4}$	$6.32 \cdot 10^{-4}$	$1.423 \cdot 10^{-4}$	0.834	$6.57 \cdot 10^{-4}$

величинах средних и максимальных значений времен релаксации и дисперсии, но и влияет на γ_1 и γ_2 (РС построены методом ОИП на основании результатов работы⁶⁷). Сравнение с искусственно составленными смесями показало, что по крайней мере в представленной бинарной смеси (молекулярные массы $4.27 \cdot 10^5$ и $3.89 \cdot 10^4$) принцип аддитивности не реализуется: максимальное время релаксации не зависит от состава; соответственно, значение дисперсии существенно больше характерного для смешиваемого полимера.

Качественно этот результат согласуется с выводами работы⁸³. Для количественных заключений, к сожалению, мало данных. Тем не менее очевидно, что представление РС в виде функции распределения $P(\lambda)$ может служить надежной основой для установления его связи с топологической структурой полимера. Исследования в этом направлении необходимо развивать.

V. Заключение

Идею использовать релаксационные свойства полимера, чтобы количественно охарактеризовать топологическую структуру неразрушающим способом, высказывали разные исследователи. Особенно это касается ММР как важнейшего структурного параметра высокомолекулярных соединений.^{31–33} Однако опыт показал, что использование непосредственно релаксационных кривых приводит к ошибочным выводам, поскольку в основе подходов такого рода лежат достаточно различные и произвольные правила смещения.⁸³ На наш взгляд, более конструктивным было бы использование РС, поскольку его связь со структурой полимера очевидна. Действительно, «...нормализованный РС представляет собой слепок с формы кривой ММР».²⁴³ Но тут возникают две проблемы. Первая — вычисление РС по данным релаксационного эксперимента. Вторая — установление соотношения между РС и структурой полимера.

В настоящем обзоре предпринята попытка показать пути решения этих проблем. Метод ОИП дает возможность устойчивого вычисления РС в виде функции распределения $P(\lambda)$, что, в свою очередь, служит надежной основой для установления корреляционных связей между РС и структурой полимера.

По-видимому, изложенный подход не единственный. Например, упомянутое выше уравнение Гаврильяка–Не-

Таблица 15. Характеристики функций распределения $P(\lambda)$ для бидисперсных смесей полистиролов (обработанные данные исследования⁶⁷).

w_2	λ_{max}, c	$\langle \lambda \rangle_n, c$	$\langle \lambda \rangle_w, c$	σ	γ_1	γ_2
1.0	> 10000	1.91	8708	129	77.5	6010
0.4	10000	9.54	4455	206	47.9	2322
0.2	21.5	0.0408	9.895	0.634	33.7	791.15
0.1	13.6	0.0113	6.028	0.261	157.9	2228
0,05	12.4	0.0050	2.263	0.1065	1718	4951
0.01	11.3	0.0025	1.196	0.0546	12450	36500
0	0.022	0.0020	0.0112	0.0043	3.34	11.9
0.4 add	10000	3.95	4609	134.9	73.3	5429.5
0.2 add	10000	1.97	4620	95.38	103.7	10861
0.1 add	10000	1.15	5262	77.78	127.5	16381

гами связывают^{177, 243} с эмпирическим РС, который базируется на модели Коула–Коула.²⁷⁹ Показано, что параметры спектра, полученные таким образом, коррелируют с ММР ряда полиэтиленов.²⁴³ Возможно, и другие характеристики топологической структуры могут найти отражение в РС этого типа.

Принципиально иной подход к анализу релаксационных свойств полимеров был предложен около полувека назад Г.Л.Слонимским.²⁸⁰ Его суть заключается в том, что релаксационные соотношения между напряжением σ и деформацией ε выражают при помощи дробных производных

$$\sigma(t) = E\lambda^\alpha \frac{d^\alpha \varepsilon(t)}{dt^\alpha}, 0 \leq \alpha \leq 1.$$

При $\alpha = 0$ получаем уравнение для модели Гука (чистая упругость), при $\alpha = 1$ — уравнение, описывающее течение по модели Ньютона.

Однако только в последнее время предпринимают попытки использовать такой подход при рассмотрении конкретных систем (см., например,²⁸¹). Очевидно, что в этом случае математическое представление и физический смысл РС приобретают совершенно иное звучание. Причем надо иметь в виду, что «...если моделирование претендует на то, чтобы понять или открыть новые явления, точная математическая модель должна быть существенно усложнена, особенно в том случае, когда несколько ветвей решения имеют различный физический смысл. Поэтому изучение усложненных точных обратных задач может быть не только математическим, но и прикладным исследованием, где взаимодействие между путями моделирования и обратной теорией существенно».²⁸²

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Московской области (проект р2004наукоград № 04-01-97202).

Литература

- Г.М.Бартенев, С.Я. Френкель. *Физика полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
- Г.М.Бартенев, А.Г.Бартенева. *Релаксационные свойства полимеров*. Химия, Москва, 1992
- В.И.Иржак, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопан. *Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства*. Наука, Москва, 1979
- Г.В.Виноградов, А.Я.Малкин. *Реология полимеров*. Химия, Москва, 1977
- Г.М.Бартенев. *Структура и релаксационные свойства эластомеров*. Химия, Москва, 1979
- В.К.Крыжановский, В.В.Бурлов. *Прикладная физика полимерных материалов*. Изд-во СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 2001
- R.Nakien, R.Simha. *J. Appl. Phys.*, **39**, 1890 (1968)
- Д.С.Сандитов, С.Ш.Сангадиев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **41**, 977 (1999)
- Д.С.Сандитов. *Докл. АН*, **390**, 39 (2003)
- Д.С.Сандитов, С.Ш.Сангадиев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **47**, 478 (2005)
- Ю.Я.Готлиб, А.А.Даринский, Ю.Е.Светлов. *Физическая кинетика макромолекул*. Химия, Ленинград, 1986
- Ю.Я.Готлиб, В.П.Тощенко. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 833 (2001)
- M.L.Mansfield. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 773 (1983)
- В.Г.Ростиашвили, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Стеклование полимеров*. Химия, Ленинград, 1987
- В.А.Берштейн, В.М.Егоров. *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
- G.P.Johari, M.Goldstein. *J. Chem. Phys.*, **53**, 2372 (1970)
- G.P.Johari, M.Goldstein. *J. Phys. Chem.*, **74**, 2034 (1970)
- G.P.Johari, M.Goldstein. *J. Chem. Phys.*, **55**, 4245 (1971)
- L.Hayler, M.Goldstein. *J. Chem. Phys.*, **66**, 4736 (1977)
- G.P.Johari. *J. Chem. Phys.*, **58**, 176 (1973)
- G.P.Johari. *J. Chem. Phys.*, **77**, 4619 (1982)
- G.P.Johari. In *Chemistry and Technology of Epoxy Resins. Electrical Properties of Epoxy Resins. Ch. 6*. (Ed. B.Ellis). Bluckie and Sons, London, 1993
- G.P.Johari. *Polymer*, **27**, 866 (1986)
- V.A.Berstein, V.M.Egorov, Yu.A.Emelyanov, V.A.Stepanov. *Polym. Bull.*, **9**, 98 (1983)
- В.А.Берштейн, В.М.Егоров, В.А.Степанов. *Докл. АН СССР*, **269**, 627 (1983)
- В.А.Берштейн, В.М.Егоров. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **27**, 2440 (1985)
- H.Sasabe, S.Saito. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **6**, 1401 (1968)
- A.R.Nekhoda, V.G.Rostiashvily, V.I.Irzhak, T.F.Irzhak. *Chem. Phys. Lett.*, **108**, 363 (1984)
- A.P.Нехода, В.Г.Ростиашвили, В.И.Иржак. *Докл. АН СССР*, **278**, 922 (1984)
- J.A.Forrest, K.Dalnoki-Veress. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **94**, 167 (2001)
- А.Я.Малкин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **44**, 1720 (2002)
- В.И.Иржак. *Успехи химии*, **69**, 780 (2000)
- Y.Lui, M.T.Shaw, W.H.Tuminello. *J. Rheol.*, **42**, 453 (1998)
- М.Дон, С.Эдвардс. *Динамическая теория полимеров*. Мир, Москва, 1998
- S.H.Wasserman. *J. Rheol.*, **39**, 601 (1995)
- A.Ya.Malkin. *Rheol. Acta*, **12**, 486 (1973)
- В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **42**, 1616 (2000)
- M.Antonietti, T.Pakula, W.Bremser. *Macromolecules*, **28**, 4227 (1995)
- P.Foumaraux-Demange, A.Brulet, J.P.Cotton, L.Hilliou, 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)
- D.C.Baird, R.L.Ballman. *J. Rheol.*, **23**, 505 (1979)
- Г.В.Виноградов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **13**, 294 (1971)
- G.V.Vinogradov, V.N.Pokrovsky, Yu.G.Yanovsky. *Rheol. Acta*, **11**, 258 (1972)
- В.А.Каргин, Г.Л.Слонимский. *Докл. АН СССР*, **62**, 239 (1948)
- Пат. 2023255 РФ; *Бюл. изобрет.*, (21), 142 (1994)
- Ю.И.Матвеев, А.А.Аскадский. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **35**, 63 (1993)
- Ю.А.Ольхов, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **40**, 1706 (1998)
- Т.Ф.Иржак, Л.И.Кузуб, О.В.Никитина, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **42**, 1404 (2000)
- A.Schausberger, G.Schindlauer, H.Janeschitz-Kriegl. *Rheol. Acta*, **24**, 220 (1985)
- Л.И.Кузуб, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **46**, 304 (2004)
- H.Watanabe. *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 1253 (1999)
- K.Fuchs, Chr.Friedrich, J.Weese. *Macromolecules*, **29**, 5893 (1996)
- D.W.Mead. *J. Rheol.*, **38**, 1769 (1994)
- J.K.Jackson, M.E.De Rosa, H.N.Winter. *Macromolecules*, **27**, 2426 (1994)
- R.R.Rahalkar. *Rheol. Acta*, **29**, 88 (1990)
- W.H.Stockmayer. *Pure Appl. Chem.*, **15**, 539 (1967)
- H.Yoshida, K.Adachi, H.Watanabe, T.Kotaka. *Polym. J.*, **21**, 863 (1989)
- M.Andreis, J.L.Koenig. *Adv. Polym. Sci.*, **89**, 71 (1989)
- В.В.Марченков, А.К.Хитрин. *Хим. физика*, **3**, 1399 (1984)
- Г.Е.Карнаух, А.А.Лундин, Б.Н.Провоторов, К.Т.Сумманен. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **91**, 2229 (1987)
- А.Н.Иванова, Б.Н.Провоторов. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **107**, 473 (1995)
- F.Bueche. *Physical Properties of Polymers*. Interscience, New York, London, 1962
- Дж.Ферри. *Вязкоупругие свойства полимеров*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1963
- П.Де Жен. *Идеи скейлинга в физике полимеров*. Мир, Москва, 1982
- А.Ю.Гроссберг, А.Р.Хохлов. *Статистическая физика макромолекул*. Наука, Москва, 1989
- H.Watanabe, T.Kotaka. *Macromolecules*, **17**, 2316 (1984)

68. А.Я.Малкин, А.Е.Тейшев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **29**, 2230 (1987)
69. G.V.Gordon, M.T.Shaw. *Computer Programs for Rheologists. Ch. 4*. Hauser Publ., Munich, Vienna, New York, 1994
70. W.H.Tuminello, N.Cudre-Mauroux. *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1496 (1991)
71. D.Nichetti, I.Manas-Zloczower. *J. Rheol.*, **42**, 951 (1998)
72. W.H.Tuminello. *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1339 (1986)
73. Y.Liu, M.T.Shaw. *J. Rheol.*, **42**, 267 (1998)
74. W.J.McGrory, W.H.Tuminello. *J. Rheol.*, **34**, 867 (1990)
75. C.Carrot, J.Guillet. *J. Rheol.*, **41**, 1203 (1997)
76. F.A.Morrison, R.G.Larson. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **30**, 943 (1992)
77. M.R.Nobile, F.Cocchini. *Rheol. Acta.*, **40**, 111 (2001)
78. J.-Ch.Majeste, A.Allal, J.-P.Montfort. *Rheol. Acta.*, **42**, 477 (2003)
79. Б.Я.Тейтельбаум. *Термомеханический анализ полимеров*. Наука, Москва, 1979
80. Ю.А.Ольхов, С.М.Батурин, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **38**, 849 (1996)
81. Т.Ф.Иржак, С.Е.Варюхин, Ю.А.Ольхов, С.М.Батурин, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **39**, 671 (1997)
82. Е.Е.Альянова, Н.М.Брава, Т.И.Пономарева, В.И.Цветкова, П.М.Недорезова, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **40**, 1691 (1998)
83. J.K.Jackson, H.N.Winter. *Macromolecules*, **28**, 3146 (1995)
84. D.Maier, A.Eckstein, Chr.Friedrich, J.Honerkamp. *J. Rheol.*, **42**, 1153 (1998)
85. P.Cassagnau, J.P.Montfort, G.Marin, P.Monge. *Rheol. Acta*, **32**, 156 (1993)
86. В.И.Иржак, Г.В.Королев, М.Е.Соловьев. *Успехи химии*, **66**, 179 (1997)
87. С.Е.Варюхин, В.И.Иржак. *Докл. АН*, **369**, 774 (1999)
88. В.И.Иржак. *Успехи химии*, **69**, 283 (2000)
89. В.В.Лопатин, А.А.Аскадский, В.Г.Васильев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **46**, 1217 (2004)
90. H.Watanabe, T.Sakamoto, T.Kotaka. *Macromolecules*, **18**, 1436 (1985)
91. A.Schausberger. *Rheol. Acta*, **25**, 596 (1986)
92. J.Schieber, C.Curtiss, R.Bird. *Ind. Chem. Fundam.*, **25**, 471 (1986)
93. Y.-H.Lin, J.-H.Juang. *Macromolecules*, **32**, 1811 (1999)
94. H.Watanabe, T.Kotaka, M.Tirrell. *Macromolecules*, **24**, 201 (1991)
95. M.Do, H.Watanabe. *Macromolecules*, **24**, 740 (1991)
96. J.A.Kornfield, G.G.Fuller, D.S.Pearson. *Macromolecules*, **22**, 1334 (1989)
97. C.M.Ylitalo, J.A.Kornfield, G.G.Fuller, D.S.Pearson. *Macromolecules*, **24**, 749 (1991)
98. M.J.Struglinski, W.W.Graessley. *Macromolecules*, **18**, 2630 (1985)
99. Y.Imanishi, K.Adachi, T.Kotaka. *J. Chem. Phys.*, **89**, 7585 (1988)
100. K.Adachi, I.Nishi, S.Itoh, T.Kotaka. *Macromolecules*, **23**, 2550 (1990)
101. K.Adachi, I.Nishi, I.Nishi, T.Kotaka. *Macromolecules*, **23**, 2554 (1990)
102. J.S.Fodor, D.A.Hill. *Macromolecules*, **26**, 5379 (1993)
103. J.S.Fodor, D.A.Hill. *J. Phys. Chem.*, **98**, 7674 (1994)
104. T.Kotaka, K.Adachi. *Polym. Sympos.*, **101**, 123 (1996)
105. J.Vega, M.Aguilar, J.Peyn, D.Pastor, J.Martinez-Salazar. *e-Polymers*, № 046 (2002)
106. S.J.Teertstra, M.Gauthier. *Progr. Polym. Sci.*, **29**, 277 (2004)
107. Г.В.Королев, А.П.Марченко. *Успехи химии*, **69**, 447 (2000)
108. A.Goto, T.Fukuda. *Progr. Polym. Sci.*, **29**, 329 (2004)
109. S.B.Kharchenko, R.M.Kannan, J.J.Cernohous, S.Venkataramani. *Macromolecules*, **36**, 399 (2003)
110. H.M.Laun, H.Schuch. *J. Rheol.*, **33**, 119 (1989)
111. H.M.Münstedt, S.Kurzbeck, L.Egersdofer. *Rheol. Acta*, **37**, 31 (1998)
112. P.de Gennes. *J. Phys. (Paris)*, **36**, 1199 (1975)
113. D.S.Pearson, E.Helfand. *Macromolecules*, **17**, 888 (1984)
114. L.J.Fetters, A.D.Kiss, D.S.Pearson, G.F.Quack, F.J.Vitus. *Macromolecules*, **26**, 647 (1993)
115. J.M.Carella, J.T.Gotro, W.W.Graessley. *Macromolecules*, **19**, 659 (1986)
116. S.B.Kharchenko, R.M.Kannan. *Macromolecules*, **36**, 407 (2003)
117. C.M.Nunez, B.S.Chieu, A.L.Andrady, S.A.Khan. *Macromolecules*, **33**, 1720 (2000)
118. I.Sendjarevic, A.McHugh. *Macromolecules*, **33**, 590 (2000)
119. J.Roovers. *Polymer*, **26**, 1091 (1985)
120. G.S.Grest, L.J.Fetters, J.S.Huang, D.Richter. *Adv. Chem. Phys.*, **94**, 67 (1996)
121. K.L.Ngai, D.J.Plazek. *Rubber Chem. Technol.*, **68**, 376 (1995)
122. P.G.Santangelo, C.M.Roland, J.E.Puskas. *Macromolecules*, **32**, 1972 (1999)
123. W.W.Graessley. *Macromolecules*, **15**, 1164 (1982)
124. C.B.Gell, W.W.Graessley, V.Efstratiadis, M.Pitsikalis, N.Hadjichristidis. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **35**, 1943 (1997)
125. C.Bero, C.M.Roland. *Macromolecules*, **29**, 1562 (1996)
126. C.M.Roland, C.Bero. *Macromolecules*, **29**, 7521 (1996)
127. H.Mavridis, R.N.Shroff. *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1778 (1992)
128. J.S.Wang, R.S.Porter. *Rheol. Acta*, **34**, 495 (1995)
129. S.G.Hatzikiriakos. *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 2279 (2000)
130. П.Флори. *Статистическая механика цепных молекул*. Мир, Москва, 1971
131. S.T.Milner, T.C.B.McLeish. *Macromolecules*, **31**, 7479 (1998)
132. S.Trinkle, P.Walter, Ch.Friedrich. *Rheol. Acta*, **41**, 103 (2002)
133. S.Trinkle, Ch.Friedrich. *Rheol. Acta*, **40**, 322 (2001)
134. C.He, S.Costeux, P.Wood-Adams. *Polymer*, **45**, 3747 (2004)
135. В.И.Иржак. *Успехи химии*, **73**, 275 (2004)
136. Л.З.Роговина, Г.Л.Слонимской. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **39**, 1543 (1997)
137. D.Stauffer, A.Coniglio, M.Adam. *Adv. Polym. Sci.*, **44**, 103 (1982)
138. F.Chambon, H.H.Winter. *Polym. Bull.*, **13**, 499 (1985)
139. F.Chambon, H.H.Winter. *J. Rheol.*, **31**, 683 (1987)
140. M.Baumgaertel, H.H.Winter. *Rheol. Acta*, **28**, 511 (1989)
141. H.H.Winter. *Progr. Coll. Polym. Sci.*, **75**, 104 (1987)
142. P.Tordjeman, C.Fargette, P.Mutin. *J. Rheol.*, **45**, 995 (2001)
143. M.Rubinstein, R.Colby, J.Gillmor. *Polym. Prepr.*, **30**, 81 (1989)
144. D.Adolf, J.Martin. *Macromolecules*, **23**, 3700 (1990)
145. T.Nicolai, H.Randrianantoandro, F.Prochazka, D.Durand. *Macromolecules*, **30**, 5897 (1997)
146. T.S.Chow. *Macromol. Theor. Simul.*, **7**, 257 (1998)
147. J.Lange, M.Johansson, C.T.Kelly, P.J.Halley. *Polymer*, **40**, 5699 (1999)
148. T.Tixier, Ph.Tordjeman. *Polymer*, **44**, 6937 (2003)
149. Ю.И.Матвеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **45**, 841 (2003)
150. A.B.Rodd, J.Cooper-White, D.E.Dunstan, D.V.Boger. *Polymer*, **42**, 185 (2001)
151. Y.Zhao, Y.Yang, C.Wu. *Macromolecules*, **36**, 855 (2003)
152. H.H.Winter, M.Mours. *Adv. Polym. Sci.*, **134**, 167 (1997)
153. J.E.Marin, D.Adolf, J.P.Wilcoxon. *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2620 (1988)
154. P.M.Wood-Adams, J.M.Dealy, A.W.de Groot, O.D.Redwine. *Macromolecules*, **33**, 7489 (2000)
155. C.A.Garcia-Franco, S.Srinivas, D.J.Lohse, P.Brant. *Macromolecules*, **34**, 3115 (2001)
156. B.A.Rozenberg, V.I.Irzhak. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **90**, 194 (1992)
157. Т.Р.Дебердеев, Р.М.Гарипов, Р.Я.Дебердеев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **46**, 412 (2004)
158. Т.Р.Дебердеев, Р.М.Гарипов, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак, Р.Я.Дебердеев. *Докл. АН*, **393**, 209 (2003)
159. F.Ikkai, M.Shibayama. *J. Polym. Phys. Ed.*, **43**, 617 (2005)
160. L.Gonzales, A.Rodriguez, A.Del Campo, A.Marcos-Fernandez. *Polym. Intern.*, **53**, 1426 (2004)
161. L.E.Roth, D.A.Vega, E.M.Valles, M.A.Villar. *Polymer*, **45**, 5923 (2004)
162. M.A.Villar, E.M.Valles. *Macromolecules*, **29**, 4081 (1996)
163. D.A.Vega, M.A.Villar, J.L.Alessandrini, E.M.Valles. *Macromolecules*, **34**, 4591 (2001)
164. R.Chasset, P.Thirion. In *Proceedings of the Conference on Physics of Non-Crystalline Solids*. (Ed. J.A.Prins). North-Holland Publ. Co, Amsterdam, 1965. P. 56
165. S.Ndoni, A.Vorup, O.Kramer. *Macromolecules*, **31**, 3353 (1998)
166. Б.А.Розенберг, Э.Ф.Олейник. *Успехи химии*, **53**, 273 (1984)
167. Д.В.Ван Кревелен. *Свойства и химическое строение полимеров*. Химия, Москва, 1976
168. А.А.Аскадский, Ю.И.Матвеев. *Химическое строение и физические свойства полимеров*. Химия, Москва, 1977
169. А.А.Аскадский. *Успехи химии*, **67**, 755 (1998)
170. М.К.Пактер, Ю.С.Зайцев, Г.В.Борисенко, Ю.М.Парамонов, Т.К.Муратов, Ю.В.Зеленев. *Пласт. массы*, (10), 7 (1987)

171. B.D.Fitz, J.Mijovic. *Macromolecules*, **32**, 4134 (1999)
172. H.H.Winter. *Mater. Res. Soc. Bull.*, **16** (8), 44 (1991)
173. M.Böhm, W.V.Soden, W.Heinrich, A.A.Yehia. *Colloid Polym. Sci.*, **265**, 295 (1987)
174. W.B.Liau. *Polymer*, **40**, 599 (1999)
175. G.Williams, D.C.Watts. *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 80 (1970)
176. S.Havriliak, S.Negami. *J. Polym. Sci., C*, **14**, 99 (1966)
177. S.Havriliak, S.Negami. *Polymer*, **8**, 161 (1967)
178. W.B.Liau, K.C.Cheng. *Polymer*, **39**, 6007 (1998)
179. K.L.Ngai, C.M.Roland. *Macromolecules*, **26**, 6824 (1993)
180. C.M.Roland, K.L.Ngai, D.J.Plazek. *Comput. Theor. Polym. Sci.*, **7**, 133 (1997)
181. S.Andjelić, J.Mijović. *Macromolecules*, **31**, 2872 (1998)
182. A.Havranek, M.Ilavsky, J.Nedbal, M.Böhm, W.V.Soden, B.Stoll. *Colloid Polym. Sci.*, **265**, 8 (1987)
183. J.P.Elondou. *Eur. Polym. J.*, **38**, 431 (2002)
184. M.Tabellout, H.Randrianantoandro, J.R.Emery, D.Durand, D.Hayward, R.A.Pethrick. *Polymer*, **36**, 4547 (1995)
185. T.Koike. *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 679 (1992)
186. R.A.Pethrick, D.Hayward. *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1983 (2002)
187. Л.П.Смирнов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **42**, 1775 (2000)
188. L.J.Mathias. *Solid State NMR of Polymers*. Plenum Press, New York, 1991
189. Ю.Я.Готлиб, М.И.Лифшиц, В.А.Шевелев, И.С.Лишанский, И.В.Баланина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **18**, 2299 (1976)
190. Г.И.Сандаков, В.П.Тарасов, Н.Н.Волкова, Ю.А.Ольхов, Л.П.Смирнов, Л.Н.Ерофеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **31**, 821 (1989)
191. G.I.Sandakov, L.P.Smirnov, A.I.Sosikov, K.T.Summanen, N.N.Volkova. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **32**, 1585 (1994)
192. P.T.Callaghan, E.T.Samulski. *Macromolecules*, **33**, 3795 (2000)
193. И.Н.Закиров, В.И.Иржак, В.М.Ланцов, Б.А.Розенберг. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **30**, 915 (1988)
194. V.I.Irzhak, V.M.Lantsov, B.A.Rozenberg. In *Crosslinked Epoxy*. (Eds B.Sedlachek, J.Kahovec). W.deGruyter and Co, Berlin; New York, 1987. P. 359
195. И.Н.Закиров, В.М.Ланцов, В.С.Деринский, Ю.Н.Смирнов, А.И.Ефремова, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **28**, 1719 (1986)
196. J.-F. Shi, L.C.Dickinson, W.J.McKnight, J.C.W.Chien. *Macromolecules*, **26**, 5908 (1993)
197. S.B.Ross-Murphy. In *Physical Networks. Polymers and Gels*. (Eds W.Burchard, S.B.Ross-Murphy). Elsevier, London, New York, 1990. P. 288
198. K.te Nijenhuis. *Adv. Polym. Sci.*, **130**, 1 (1997)
199. A.K.Lele, R.A.Mashelkar. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **75**, 99 (1998)
200. L.G.Baxandall. *Macromolecules*, **22**, 1982 (1989)
201. L.Leibler, M.Rubinstein, R.H.Colby. *Macromolecules*, **24**, 4701 (1991)
202. F.Tanaka, S.F.Edwards. *Macromolecules*, **25**, 1516 (1992)
203. M.Rubinshtein, A.N.Semenov. *Macromolecules*, **31**, 1386 (1998)
204. P.J.Flory. *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **57**, 1 (1975)
205. В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **46**, 1401 (2004)
206. R.Stadler, L.de Lucca Freitas. *Colloid Polym. Sci.*, **266**, 1102 (1988)
207. R.Stadler, L.de Lucca Freitas. *Macromolecules*, **22**, 714 (1989)
208. M.Müller, R.Stadler, F.Kremer, G.Williams. *Macromolecules*, **28**, 6942 (1995)
209. M.Müller, U.Seidel, R.Stadler. *Polymer*, **36**, 3143 (1995)
210. L.L.de Lucca Freitas, R.Stadler. *Macromolecules*, **20**, 2478 (1987)
211. U.Seidel, R.Stadler, G.G.Fuller. *Macromolecules*, **27**, 2066 (1994)
212. А.Тобольский. *Свойства и структура полимеров*. Химия, Москва, 1964
213. P.E.Rouse. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953)
214. Т.Ф.Иржак, Л.И.Кузуб, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **44**, 1101 (2002)
215. Т.Ф.Иржак, Л.И.Кузуб, В.И.Иржак. *Инж.-физ. журн.*, **76**, 116 (2003)
216. S.Matsuoka, A.Hale. *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 77 (1997)
217. K.S.Schweizer. *J. Chem. Phys.*, **91**, 5802 (1989)
218. K.S.Schweizer. *J. Chem. Phys.*, **91**, 5822 (1989)
219. K.S.Schweizer. *J. Chem. Phys.*, **103**, 1934 (1995)
220. K.S.Schweizer, M.Fuchs, G.Szamel, M.Guenza, H.Tang. *Macromol. Theor. Simul.*, **6**, 1037 (1997)
221. В.И.Иржак. *Докл. АН*, **379**, 613 (2001)
222. В.И.Иржак. *Докл. АН*, **380**, 31 (2001)
223. C.Satmarel, A.A.Gurtovenko, A.Blumen. *Macromolecules*, **36**, 486 (2003)
224. A.V.Chatterjee, R.F.Loring. *J. Chem. Phys.*, **103**, 4711 (1995)
225. В.И.Иржак. *Докл. АН*, **385**, 470 (2002)
226. А.Я.Малкин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **44**, 1598 (2002)
227. N.W.Tschoegl, I.Emri. *Rheol. Acta*, **32**, 322 (1993)
228. H.H.Winter. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **68**, 225 (1997)
229. А.Я.Малкин, И.Масалова. *Rheol. Acta*, **40**, 261 (2001)
230. J.J.Aklonis, A.V.Tobolsky. *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 3483 (1965)
231. G.Akvali. *J. Polym. Sci., A2*, **5**, 875 (1967)
232. Y.-H.Lin. *Macromolecules*, **19**, 159 (1986)
233. A.V.Tobolsky, J.J.Aklonis, G.Akvali. *J. Chem. Phys.*, **42**, 723 (1965)
234. M.Baumgaertel, A.Schausberger, H.H.Winter. *Rheol. Acta*, **29**, 400 (1990)
235. Ю.С.Уржумцев, А.В.Путанс, Э.В.Калпрозе. *Механика полимеров*, (4), 686 (1967)
236. F.Schwarzl, A.J.Staverman. *Physics*, **18**, 795 (1952)
237. Г.М.Бартнев, А.А.Валишин, И.И.Панчук. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **19**, 187 (1977)
238. С.И.Вольфсон, В.И.Кимельблат, М.Г.Хакимов, И.Г.Чеботарева. *Механика композитных материалов*, **34**, 531 (1998)
239. С.И.Вольфсон, В.И.Кимельблат, М.Г.Хакимов, И.Г.Чеботарева. *Механика композитных материалов*, **34**, 691 (1998)
240. В.И.Кимельблат, С.И.Вольфсон, И.Г.Чеботарева. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. Ч. I. МГТУ, Йошкар-Ола*, 1998. С. 116
241. В.И.Кимельблат, С.И.Вольфсон, И.Г.Чеботарева, М.Г.Хакимов. *Каучук и резина*, (2), 16 (1998)
242. В.И.Кимельблат. *Молекулярные характеристики, молекулярная подвижность в расплавах и механические свойства полиолефиновых композиций*. КЭГУ, Казань, 2003
243. C.A.Garsia-Franco, D.W.Mead. *Rheol. Acta*, **38**, 34 (1999)
244. A.V.Tobolsky, K.Murakami. *J. Polym. Sci.*, **40**, 443 (1959)
245. L.Messe, M.Pezolet, R.E.Prudhomme. *Polymer*, **42**, 563 (2000)
246. R.I.Tanner. *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1649 (1968)
247. D.R.Wiff, M.Gehatia. *J. Appl. Phys.*, **46**, 4231 (1975)
248. J.Honerkamp. *Rheol. Acta*, **28**, 363 (1989)
249. Y.Liu. *Rheol. Acta*, **40**, 256 (2001)
250. M.Baumgaertel, H.H.Winter. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **44**, 15 (1992)
251. S.G.Hatzikiriakos, M.Kapnistos, D.Vlassopoulos, C.Chevillard, H.H.Winter, J.Roovers. *Rheol. Acta*, **39**, 38 (2000)
252. T.Roths, D.Maier, Chr.Friedrich, M.Martha, J.Honerkamp. *Rheol. Acta*, **39**, 163 (2000)
253. T.Roths, M.Martha, J.Weese, J.Honerkamp. *Comput. Phys. Commun.*, **139**, 279 (2001)
254. J.Weese. *Comput. Phys. Commun.*, **77**, 429 (1993)
255. S.W.Provencher. *Comput. Phys. Commun.*, **27**, 213 (1982)
256. J.Weese. *Comput. Phys. Commun.*, **69**, 99 (1992)
257. Y.Liu. *Rheol. Acta*, **38**, 357 (1999)
258. M.B.Pirotti, J.A.Deiber, J.A.Ressia, M.A.Villar, E.M.Valles. *Rheol. Acta*, **37**, 449 (1998)
259. P.J.Davis. *Interpolation and Approximation*. Dover, New York, 1975
260. A.R.Davies, R.S.Anderssen. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **73**, 163 (1997)
261. A.R.Davies, R.S.Anderssen. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **79**, 235 (1998)
262. А.Я.Малкин, В.В.Кузнецов. *Rheol. Acta*, **39**, 379 (2000)
263. E.A. Jensen. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **107**, 1 (2002)
264. В.А.Дубовицкий, В.И.Иржак. *Докл. АН*, **390**, 32 (2003)
265. В.А.Дубовицкий, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **47**, 121 (2005)
266. В.А.Дубовицкий, К.В.Ермолаев. *Журн. физ. химии*, **70**, 1233 (1996)
267. Э.Х.Гохман. *Интеграл Стильеса и его приложения*. Физматлит, Москва, 1958
268. Г.Е.Шилов, В.А.Гуревич. *Интеграл, мера и производная*. Наука, Москва, 1967

269. C.L.Lawson, R.J.Hanson. *Solving Least Squares Problems*. Prentice-Hall, London, 1974
270. H.H.Winter, F.Chambon. *Rheol. Acta*, **30**, 367 (1986)
271. Y.H.Zang, R.Muller, D.Froelich. *Polymer*, **28**, 1577 (1987)
272. W.Thimm, Ch.Friedrich, M.Marsh. *Rheol. Acta*, **43**, 1663 (1999)
273. W.Thimm, Ch.Friedrich, M.Marsh. *Rheol. Acta*, **44**, 429 (2000)
274. D.Vlassopoulos, T.Pakula, G.Fytas, J.Roovers, K.Karatasos, N.Hadjichristidis. *Europhys. Lett.*, **39**, 617 (1997)
275. T.Pakula, D.Vlassopoulos, G.Fytas, J.Roovers. *Macromolecules*, **31**, 8931 (1998)
276. В.А.Дубовицкий, Л.И.Кузуб, В.И.Иржак. В кн. *Тезисы докладов XV симпозиума «Современная химическая физика»*. Изд-во МГУ, Москва, 2003. С. 141
277. В.А.Дубовицкий, Л.И.Кузуб, В.И.Иржак. В кн. *Тезисы докладов XVI симпозиума «Современная химическая физика»*. Изд-во МГУ, Москва, 2004. С. 129
278. Г.Г.Абезгауз, А.П.Тронь, Ю.Н.Копенкин, И.А.Коровина. *Справочник по вероятностным расчетам*. Воениздат, Москва, 1970
279. K.S.Cole, S.Cole. *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941)
280. Г.Л.Слонимский. *Докл. АН СССР*, **140**, 343 (1961)
281. A.H.Jimenez, B.V.Jara, J.H.Santiago. *Colloid Polym. Sci.*, **280**, 485 (2002)
282. P.C.Sabatier. *Inverse Problems*, **17**, 1219 (2001)

TOPOLOGICAL STRUCTURE AND RELAXATION PROPERTIES OF POLYMERS

V.I.Irzhak

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515–3244

The experimental data and theoretical views on the relationship between the relaxation properties and structures of polymers are generalised. The attention is focused on the topological structural level, in particular, characteristics including the molecular mass, the molecular mass distribution, the degree of branching, and covalent and equilibrium network parameters. In relation to the discussion of the relaxation spectrometry concept, the physical meaning of the kinetic parameters of local transitions and the nature of β -relaxation are considered. Methods for calculation of the continuous and discrete relaxation spectra from the results of relaxation and rheological experiments are described. Data that establish the relationship between the relaxation spectrum and the topological structure of a polymer are analysed.

Bibliography — 282 references.

Received 14th September 2004