

Топологическая структура и релаксационные свойства разветвленных полимеров

В.И.Иржак

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черногловка Московской области, факс (496) 515–3244*

Охарактеризована топологическая структура разветвленных полимеров, включающих цепи с редким и сильным ветвлением, звездообразных, Н- и рот-рот-полимеров, дендримеров, гребнеобразных, гиперразветвленных и критически разветвленных полимеров. Проанализированы экспериментальные данные по изучению их реологических и релаксационных свойств. Изложены теоретические подходы к описанию релаксационных спектров разветвленных полимеров.

Библиография — 272 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1018
II. Архитектура разветвленных макромолекул	1019
III. Реологические свойства	1021
IV. Релаксационный модуль	1026
V. Релаксационные спектры	1029
VI. Заключение	1030

I. Введение

Релаксационные свойства полимеров в значительной степени определяются их архитектурой.¹ При этом такая характеристика, влияющая на крупномасштабную релаксацию, как разветвленность, исследована гораздо слабее, чем молекулярно-массовое распределение (ММР). Однако в последнее время фактор разветвленности стал привлекать особое внимание исследователей,² благодаря тому что расширились возможности синтеза разветвленных цепей с заданной топологической структурой.^{3–5}

В настоящее время в химии и технологии полимеров интенсивно развивается направление, связанное с синтезом гиперразветвленных (сверхразветвленных) полимеров (ГРП).^{5–13} Это обусловлено тем, что такие полимеры обладают уникальным комплексом свойств — наноразмерные частицы ГРП растворяются практически в любых средах и имеют высокую сорбционную емкость.¹⁴ Благодаря этому ГРП нашли широкое применение в технике (полимерные и конструкционные материалы, лакокрасочные изделия, органические стекла, нанокомпозиты и др.), в электронике и микроэлектронике (полиэлектrolиты, полупроводники, полимерные плазмоны и др.), в химии (наноразмерные реак-

торы), в медицине (фармакологические наноконтейнеры), в экологии (чувствительные сенсоры окружающей среды).^{11,13,15} На первом этапе развития науки и технологии разветвленных полимеров в качестве ГРП фигурировали дендримеры — полимеры, обладающие высокой степенью регулярности топологической структуры (регулярное дерево Кейли, РДК). В научной литературе в первую очередь обсуждались вопросы разработки методов их синтеза^{5,6,9} и проблемы изучения реологических и сорбционных свойств.^{6,10} Связанные в основном с использованием дендримеров в качестве транспортных средств (например, для доставки лекарственных веществ к нужным органам). Очевидно, что синтез дендримеров весьма сложен, так как для соблюдения регулярности структуры требуется ступенчатое наращивание генераций.

В последние годы широкое развитие получили работы по синтезу ГРП традиционными методами полимерной химии — путем поликонденсации и полимеризации.^{11,12} Образующаяся при этом топологическая структура не столь регулярна, как у дендримеров (нерегулярное дерево Кейли, НРДК). Сформированные такими методами макромолекулы имеют широкое распределение по молекулярной массе и числу периферийных ветвей. Однако по целевым свойствам они мало уступают дендримерам и относительно дешевы вследствие низкой стоимости исходных материалов и простоты технологии синтеза.

Релаксационные свойства дендримеров изучены достаточно подробно как экспериментально,^{6,16–24} так и теоретически.^{25–34} Однако фактически отсутствуют работы по релаксационным свойствам ГРП с нерегулярной топологической структурой. Получить представление об этих свойствах, по-видимому, можно, проанализировав имеющиеся в литературе данные о влиянии разветвленности полимерных цепей на их релаксационное поведение. Иными словами, следует

В.И.Иржак. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией структурной релаксации полимерных матриц ИПХФ РАН. Телефон: (496) 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 22 мая 2006 г.

рассмотреть релаксационные свойства полимеров с малым числом и случайным распределением ветвей в цепи, звезд- и гребнеобразных, Н- и *rot-rot*-полимеров, а также критически разветвленных цепей, образующихся в окрестностях гелевых точек. Именно этому посвящен предлагаемый обзор.

II. Архитектура разветвленных макромолекул

В литературе описаны следующие топологические типы разветвленных полимеров.

1. **Цепи со случайными ветвлениями.** Число ветвлений может быть различным, так что макромолекулы могут быть как слабо, так и сильно разветвленными. Этот тип характеризуют числом ветвлений на цепь или на определенную длину цепи и средней молекулярной массой ветвей. В сущности топологическая структура разветвленных макромолекул представляет собой НРДК. Каждая из пронумерованных ветвей (начиная от одного из концов основной цепи) относится к определенному поколению. Структура таких цепей определяется кинетикой процесса их образования, в частности кинетикой реакции передачи цепи через полимер (как при радикальной полимеризации этилена или винилацетата).

2. **Гребни** образуются, если боковые ветви (которые могут быть достаточно длинными) присоединены к основной цепи более или менее регулярно. Обычно функциональность узловых точек (f) равна трем. Однако встречаются гребнеобразные макромолекулы, где $f = 4$ («сороконожки») и $f = 6$ («колючая проволока»). Полимерные молекулы с часто расположенными боковыми ветвями рассматривают как одномерные (цилиндрические щетки).

3. **Звезды** характеризуют числом ветвей (лучей), исходящих из одного центра, функциональностью и молекулярной массой ветви (M_A). При этом обычно полагают, что все ветви имеют одинаковую длину. Асимметричные трехлучевые звезды иногда называют Т-полимерами (две короткие ветви, одна длинная) и Y-полимерами (одна короткая, две длинных).

4. **Н-Полимеры.** Под этим термином подразумевают цепи, к обоим концам которых присоединены по две ветви равной длины. Охарактеризовать их можно двумя величинами — молекулярными массами цепи и ветви.

5. ***rot-rot*-Полимеры** по структуре аналогичны Н-полимерам с той разницей, что число ветвей на концах больше двух. Поэтому в данном случае добавляется еще один структурный параметр — число ветвей, присоединенных к каждому из концов цепи.

6. **Дендримеры** имеют структуру звезд (в некоторых работах (см., например,^{25, 27, 34}) их называют «starbursts»). Однако ветви, исходящие из центра, представляют собой первое поколение. Они ветвятся по концам, генерируя второе поколение ветвей, которые, в свою очередь, ветвятся по концам, генерируют третье поколение и т.д. Если первое поколение состоит из f_0 ветвей, а каждая узловатая точка порождает f ветвей в последующем поколении, то суммарное число ветвей в k -том поколении составит

$$p_k = f_0 f^{k-1}.$$

Общее же число ветвей в макромолекуле, состоящей из G поколений, будет

$$P_G = \sum_{k=1}^G p_k = f_0 \frac{f^G - 1}{f - 1}. \quad (1)$$

7. **Гиперразветвленные полимеры.** Объекты, описанные в предыдущем пункте, по существу представляют собой ГРП. Однако, поскольку за ними закрепилось название дендримеры, под ГРП будем понимать древовидные макромолекулы

кулы нерегулярного строения (с топологической структурой НРДК), которые получают с использованием традиционных методов полимеризации или поликонденсации.

Структура ГРП, в отличие от дендримеров, однозначно не определена, поэтому судить о ней *a priori* следует, исходя из особенностей механизма их образования. Поликонденсация олигомера типа AB_f , для которого обычно $f = 2$, представляет собой простейший (с точки зрения кинетики) промышленно реализованный способ синтеза ГРП.¹³ Этот случай теоретически изучен Флори методом комбинаторики.³⁵ Позднее для анализа использовали иные статистические^{36–51} и кинетические методы расчета функции ММР, в том числе компьютерное моделирование.^{49, 52–63}

В отсутствие реакции циклизации макромолекулы ГРП, полученные указанным способом, содержат одну непрореагировавшую функциональную группу типа А и $(f n - n + 1)$ функциональных групп типа В (n — число звеньев в данной молекуле). Вследствие этого между величинами глубин превращения по этим группам (соответственно α_A или α_B) существует следующая зависимость

$$\alpha_A = f \alpha_B.$$

Функция распределения по группам В определяется формулами

$$\langle b \rangle_n = (f - 1) \bar{P}_n + 1,$$

$$\langle b \rangle_w = \frac{(f - 1)^2 \bar{P}_w \bar{P}_n + 2(f - 1) \bar{P}_n + 1}{1 + (f - 1) \bar{P}_n},$$

$$\frac{\langle b \rangle_w}{\langle b \rangle_n} \approx \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n},$$

где средние степени полимеризации (в отсутствие эффекта замещения, т.е. рассчитанные статистически)

$$\bar{P}_n = (1 - \alpha_A)^{-1},$$

$$\bar{P}_w = \frac{f - \alpha_A^2}{f(1 - \alpha_A)^2},$$

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = \frac{f - \alpha_A^2}{f} \bar{P}_n = \frac{1}{f} (1 + \alpha_A) + \frac{f - 1}{f} \bar{P}_n.$$

Видно, что как средние степени полимеризации, так и их отношение, характеризующее ширину распределения по ММ и, соответственно, по функциональным группам В, с глубиной превращения неограниченно увеличиваются.

В работе⁵⁹ предложен альтернативный вариант расчета ММР гиперразветвленных полимеров, опирающийся на принципы теории перколяции.⁶⁴ Если макромолекулу ГРП представить как критический кластер, то для функции распределения (т.е. доли молекул с числом звеньев n) справедлива формула

$$p_n \cong n^{-\tau} f\left(\frac{n}{n_{\max}}\right),$$

где, согласно теории перколяции,⁶⁵ $\tau = 3/2$, $f \sim \exp(-n/n_{\max})$, $n_{\max} \sim (1 - \alpha_A)^{-1/\sigma}$, $\sigma = 1/2$. В случае ГРП функция распределения имеет следующий вид:

$$p_n = \begin{cases} \frac{n^{\tau-2}}{\Gamma(\tau-2, \beta)} \exp\left(-\frac{n}{n_{\max}}\right) & \text{при } n_{\min} < n < n_{\max}; \\ 0 & \text{при } n_{\min} > n > n_{\max}, \end{cases}$$

Γ — неполная гамма-функция, $\beta = n_{\min}/n_{\max}$.

Для топологической характеристики более сложных систем (например, полученных путем поликонденсации

Таблица 1. Характеристики ГРП «Boltorn». ⁶⁶

$\langle P \rangle_n$	$d, \%$	$t, \%$	$l, \%$	DB
16.68	13.5	28.5	58.0	0.42
21.37	16.5	26.5	57.0	0.43
61.36	17.5	23.5	59.0	0.41

$AB_f + B_g$ либо полимеризации) используют так называемый параметр Фрея, ⁶⁵ или степень ветвления (DB), равный нулю [†] для линейных полимеров и единице для идеальных дендримеров. Для систем, которые построены из олигомера типа AB_2 , этот параметр равен отношению удвоенного числа узловых (разветвляющихся) звеньев (d) к сумме удвоенного числа узловых и линейных звеньев (l)

$$DB = \frac{2d}{2d + l}.$$

В случае олигомера AB_f

$$DB = \frac{fd}{fd + l}.$$

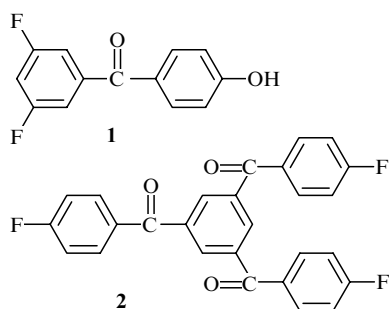
И, наконец, в общем случае, включающем разнообразные полимеризационные способы синтеза (и не только ГРП),

$$DB = \frac{d + t}{d + t + l},$$

где t — число концевых звеньев. В качестве примера приведем данные работы ⁶⁶, в которой была исследована структура коммерческого ГРП «Boltorn» — продукта поликонденсации 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовой кислоты с пентаэритриолом в качестве центрального ядра. В силу статистического характера процесса макромолекулы содержали все три типа фрагментов (табл. 1).

Очевидно, что вариация структуры ⁶⁷ или концентрации центрального ядра ⁶⁸ приведет к изменению значения параметра DB.

Так, в работе ⁶⁸ показано, что если для продукта поликонденсации соединения **1** значение DB равно 0.49, то при сополиконденсации соединений **1** и **2** при мольных соотношениях **2** : **1**, равных 1 : 57 и 1 : 28, значения DB соответственно будут 0.62 и 0.67.



Топологическая структура ГРП определяется кинетическими особенностями процессов их формирования. В работах ^{54, 56} показано, что даже в простейшем случае поликонденсации олигомера типа AB_2 значение DB зависит от отношения кинетических констант первого (k_1) и второго (k_2) присоединения, т.е. от эффекта замещения: в случае $k_1 = k_2$, т.е. в пределе при $\alpha_B = 1$ значение DB составит 0.5; с ростом отношения $k_2 : k_1$ DB увеличивается, стремясь к единице; с уменьшением этого отношения DB уменьшается.

[†] Точнее, $2/P_n \approx 0$.

Таблица 2. Влияние соотношения кинетических констант первого и второго присоединения на характеристики структуры модельного полимера. ⁴⁹

Характеристика ^a	$k_1 : k_2 = 1 : 1$	$k_1 : k_2 = 1 : 0.1$	$k_1 : k_2 = 1 : 10$
$l-t$	0.125	0.065	0.047
$l-l$	0.250	0.715	0.012
$l-d$	0.125	0.065	0.047
$d-t$	0.125	0.012	0.399
$d-l$	0.250	0.131	0.096
$d-d$	0.125	0.012	0.399
T	0.250	0.078	0.447
L	0.500	0.844	0.106
D	0.250	0.078	0.47
DB	0.50	0.156	0.894

^a T, L, D — доли звеньев t, l, d соответственно.

Другими словами, положительный эффект замещения приводит к тому, что по величине параметра ветвления ГРП приближаются к дендримерам, хотя вследствие статистического характера процесса по топологической структуре представляют собой НРДК. В случае отрицательного эффекта замещения ГРП приобретают архитектуру линейных полимеров. Результаты кинетического анализа структуры модельного полимера (компьютерная модель), выполненного в работе ⁴⁹, приведены в табл. 2. Строение макромолекулы выражено через относительную концентрацию диад звеньев различного типа: узловых, которые содержат обе прореагировавшие группы В, концевых с обеими непрореагировавшими группами и серединных, в которых прореагировала одна из групп В.

Ярким примером влияния кинетики процесса формирования ГРП на их структуру служит реакция поликонденсации мономеров типа n -хлорметилстирола (инимеров) ⁶⁹ в присутствии полифункционального инициатора. Показано, ^{70, 71} что за счет варьирования скорости подачи мономера в реактор можно менять полидисперсность и степень ветвления продукта.

Реакция циклизации существенно влияет на топологическую структуру ГРП. ^{53, 54, 72, 73} Так, в работе ⁵³ показано, что при поликонденсации 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовой кислоты образуются макромолекулы, содержащие циклы, появившиеся в результате внутримолекулярной реакции между кислотной и гидроксильной группами (табл. 3).

Как видно, мольная доля макромолекул, содержащих циклы, практически не зависит от степени полимеризации (исключение составляет тетрамер), но заметно возрастает с глубиной превращения. Следует заметить, что циклизация в значительной мере ограничивает среднюю степень полимеризации.

Таблица 3. Значения мольной доли макромолекул поли(2,2-бис(гидроксиметил)пропионовой кислоты, содержащих циклы, при различных величинах конверсии (α_A) и степени полимеризации (n). ⁵³

n	$\alpha_A = 0.840$	$\alpha_A = 0.947$	$\alpha_A = 0.981$
4	0.15	0.30	0.48
5	0.30	0.47	0.60
6	0.39	0.46	0.83
7	0.28	0.47	0.75
8	0.29	0.42	0.75
9	0.34	0.66	0.77
10	0.27	0.61	0.74
11	0.24	0.48	0.68
12	0.29	0.63	0.87
13	—	0.64	0.92

ризации, так что даже при $\alpha_A = 1$ величина $\bar{P}_w$ конечна: это подтверждено экспериментально⁷³ на примере ГРП на основе силоксиланов типов АВ₂, АВ₄ и АВ₆, а также теоретически — результатами кинетических расчетов и компьютерного моделирования.^{53, 54, 74} Обстоятельное изучение процесса поликонденсации олигомеров АВ₂ и АВ₄ методом Монте-Карло показало,⁷⁴ что в пределе все макромолекулы содержат циклы, из которых свыше 80% составляет простейший цикл, так что для этих олигомеров средний размер цикла — 1.65 и 1.39 соответственно. Предельные значения среднечисленной степени полимеризации в этом случае равны 10.7 и 7.5.

Существенное отклонение структурных характеристик ($\bar{D}$, $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$) коммерческого ГРП «Boltorn H40» от соответствующих величин, рассчитанных вероятностными методами, объясняется⁷⁵ воздействием различных кинетических факторов. Очевидно, что влияние этих факторов при полимеризационном способе синтеза ГРП еще сильнее. Например, при радикальной сополимеризации метилметакрилата и диакрилата этиленгликоля (мольное соотношение 100:15) в присутствии додецилмеркаптана в качестве агента передачи цепи ширина ММР существенно зависит от концентрации последнего (рис. 1): с увеличением концентрации как отношение $\langle \bar{M} \rangle_w / \langle \bar{M} \rangle_n$, так и величина $\langle \bar{M} \rangle_w$ экспоненциально уменьшаются.⁷⁶

При рассмотрении свойств разветвленных полимеров следует учитывать следующее обстоятельство. Слабо разветвленные макромолекулы — цепи с редкими ветвлениями, Н-полимеры, малолучевые звезды — характеризуются отсутствием внутримолекулярных стерических ограничений, так что все ветви имеют гауссову конформацию. Гребнеобразным полимерам, звездам с большим числом лучей, дендримерам и ГРП присущи внутримолекулярные стерические ограничения, и только периферические фрагменты их цепей могут иметь данную конформацию. В таких макромолекулах можно выделить ядро с развернутой конформацией цепей и малоподвижными звеньями и периферийную оболочку с гауссовой конформацией цепей и подвижными звеньями.^{25, 77, 78} Согласно некоторым теоретическим⁷⁹ и экспериментальным⁸⁰ данным, периферийные цепи несколько растянуты.

Факт наличия такой гетерогенной структуры отражается на величине отношения гидродинамического радиуса макромолекулы (R_h) к радиусу инерции (R_g)

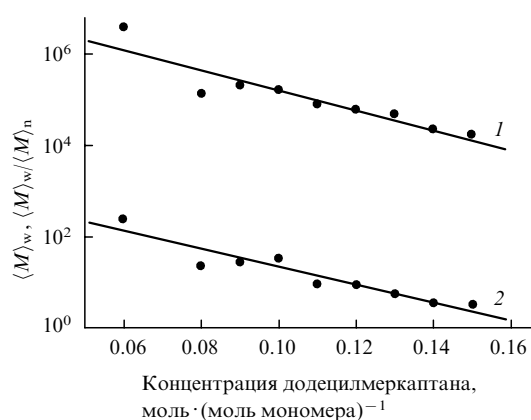


Рис. 1. Зависимость параметров топологической структуры ГРП, полученных путем радикальной сополимеризации метилметакрилата и диакрилата этиленгликоля в присутствии додецилмеркаптана в качестве агента передачи цепи, от концентрации последнего.⁷⁶ 1 — $\langle \bar{M} \rangle_w$, 2 — $\langle \bar{M} \rangle_w / \langle \bar{M} \rangle_n$.

$$\rho = \frac{R_h}{R_g}.$$

Этот показатель количественно характеризует среднюю плотность звеньев в клубке полимера.⁸¹ Так, для плотной сферы $\rho = 1.291$, для линейного полистирола $\rho = 0.73-0.78$, для ~50-лучевых звезд $\rho = 1.043$ с молекулярной массой ветви 10^4 и $\rho = 0.971$ с молекулярной массой ветви $2 \cdot 10^4$. Уменьшение средней плотности с удлинением ветвей, очевидно, связано с изменением отношения объемов ядра и оболочки.

С помощью метода импульсного ЯМР показано,⁷⁸ что гиперразветвленные полиэфиркетоны имеют гетерогенную структуру: два времени корреляции свидетельствуют о наличии твердообразного ядра и рыхлой оболочки.

На твердообразную структуру ядра ГРП на основе 3-этил-3-(гидроксиметил)оксетана указывают результаты исследования величины и структуры свободного объема методом аннигиляции позитронов.⁸² Показано, что с увеличением параметра $\bar{D}$ свободный объем увеличивается, а температура стеклования снижается. Вместе с тем даже при температурах, превышающих T_g , констатируется наличие твердообразной (паракристаллической в соответствии с терминологией авторов статьи⁸²) структуры с некоторым распределением свободного объема по «дыркам».

Вследствие взаимодействия ветвей повышается жесткость гребнеобразных макромолекул,^{83, 84} так что даже в θ -условиях им присуща вытянутая конформация.⁸⁵

8. Критически разветвленные макромолекулы (критические кластеры). При формировании сетчатых полимеров любым способом — путем поликонденсации, полимеризации или сшивания — наблюдается существенный рост молекулярной массы и уширение ММР при приближении конверсии к критическому значению α_c (точке гелеобразования).^{35, 86-88} Так, экспериментально показано,⁸⁹ что в процессе поликонденсации в окрестности α_c молекулярная масса возрастает по степенному закону

$$\bar{M}_w \propto |\alpha_c - \alpha|^{-\gamma},$$

где $\gamma = 1.8 \pm 0.3$. Согласно теории среднего поля,³⁵ $\gamma = 2$, а в соответствии с теорией перколяции⁶⁴ $\gamma = 1.74$. Достижение геле-точки связано с образованием бесконечного кластера,^{90, 91} который затем трансформируется в гель-фракцию. За геле-точкой ширина ММР компонентов, составляющих золь-фракцию и имеющих конечные размеры, уменьшается.^{86, 88} Таким образом, в геле-точке полимер обладает своеобразной топологической структурой, для характеристики которой используют формализм фрактальной геометрии.^{64, 92} Фрактальная размерность кластера (D_f) определяет соотношение его объема и массы

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

где R — радиус, M — масса кластера. Известно,^{93, 94} что для линейных «бестелесных» цепей $D_f = 2$, при учете эффекта исключенного объема $D_f = 5/3$. Согласно теории перколяции,^{64, 92} в области критической конверсии $D_f = 2.53$. Следовательно, разветвленные макромолекулы в этой области имеют более компактный объем, чем линейные цепи.

III. Реологические свойства

Вязкость (η) расплавов линейных полимеров связана с их молекулярной массой сложным образом: линейная зависимость для низкомолекулярных соединений сменяется степенной для макромолекул, молекулярная масса которых превышает критическое значение (M_c), причем обычно пока-

затель степени принимают равным 3.4 ± 0.2 (см.^{94–96}) (в работах^{97–99} установлено, что этот показатель равен 4). Переход от одного вида зависимости к другому связывают с образованием сетки зацеплений, сопровождающемся изменением типа движения макромолекул — от свободного к репационному.^{94–96} Среднюю молекулярную массу цепи сетки зацеплений обозначают через

$$M_e = \frac{M_c}{2}.$$

Согласно классической теории репации,^{95,96}

$$\eta \propto M^3,$$

но это соотношение реализуется только при очень больших значениях молекулярной массы ($M \gg M_c$). В частности, в случае 1,4-полиизопрена найдено,⁹⁹ что $M > 2 \cdot 10^5$, тогда как $M_c = 1.35 \cdot 10^4$.

Вместе с тем известно,^{86, 100–102} что вязкость полимеров описывается зависимостью

$$\eta \propto [\eta]^v \text{ или } \eta \propto R^v,$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость, показатель степени $v \approx 6–7$, R — среднеквадратичный радиус клубка. Справедливость этого соотношения доказана экспериментально для полимеров различных типов: линейных с разной степенью жесткости, циклических, звездообразных с разными числами ветвей, H-типа, гребнеобразных, цепей со случайным распределением разветвлений, сшитых полимерных глобул.^{103–107}

Таким образом, если рассматривать вязкость как функцию от размера клубка (аргумент), то она не зависит от топологии полимера. Однако размер клубка — величина весьма чувствительная к строению цепи:^{94, 108–116} при равной молекулярной массе значение среднеквадратичного радиуса клубка тем меньше, чем больше разветвленность макромолекулы. В качестве примера в табл. 4 для многофункциональных звезд приведен фактор «сжатия» g — отношение характеристических вязкостей звездообразного и линейного полимеров с равными молекулярными массами в θ -условиях.

Вместе с тем имеются указания на то, что отношение радиусов инерции макромолекулярной звезды и ветви увеличивается в зависимости от функциональности только до $f \approx 6$ и при дальнейшем увеличении f не меняется.¹¹⁷ Это относится также и к звездам с полидисперсным распределением ветвей по длинам.

Авторами работы¹¹⁸ синтезированы разветвленные макромолекулы полиэтилена и определена их топологическая структура: трехлучевые звезды типа A_2B (Т-полимеры), *rot-rot-* и гребнеобразные полимеры. Показано, что приведенные ниже зависимости выполняются с хорошей точностью.

Таблица 4. Зависимость размеров клубка звезд от их функциональности (числа лучей).

Полимер	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	f	g	Ссылки
Полистирол	Циклогексан	35	3	0.78	111
			4	0.63	111
			6	0.46	111
			12	0.275	112
Полибутадиен	Диоксан	26.5	32	0.151	113
			64	0.092	114
			270	0.06	115
Полиизопрен	Диоксан	34	4	0.65	111
			6	0.46	111
Политетра- гидрофуран	ТГФ	25	3	0.81	116
			6	0.64	116

Для звезд

$$g = 1 - \frac{6s}{(s+2)^3} = 1 - \frac{3}{2}\mu(1-\mu)^2,$$

где s — отношение M_A/M_B , $\mu = M_A/M$, M — молекулярная масса полимера.

График зависимости $g(\mu)$ представляет собой кривую с минимумом, причем минимальное значение $g = 7/9$ относится к звезде с равными лучами. При $\mu = 0$ и 1 значение g равно 1, так как в обоих случаях получается линейная цепь.

Для *rot-rot-*полимеров

$$g = \mu^3 + 3\mu^2(1-\mu) + \frac{3}{2}\left(\frac{f+1}{f}\right)\mu(1-\mu)^2 + \frac{3f-1}{2f^2}(1-\mu)^3,$$

где $\mu = M_0/M$, M_0 — молекулярная масса основной цепи; f — функциональность разветвляющей точки.

Для гребнеобразного полимера

$$g = \mu^3 + \frac{2p+1}{p+1}\mu^2(1-\mu) + \frac{p+2}{p}\mu(1-\mu)^2 + \frac{3p-2}{p^2}(1-\mu)^3,$$

где $\mu = M_0/M$, p — число боковых ветвей.

В двух последних случаях графики зависимостей $g(\mu)$ представляют собой монотонные кривые; при $\mu \rightarrow 1$ значения функций $g(\mu)$ стремятся к 1, при $\mu \rightarrow 0$, т.е. когда основная масса полимера сосредоточена в ветвях, — соответственно к

$$g = \frac{3f-1}{2f^2} \text{ и } g = \frac{3p-2}{p^2}.$$

Следует отметить, что для гребнеобразных полимеров на основе полистирола^{119, 120} и поли(α -метилстирола)¹²¹ последнее из указанных выражений оказалось неприменимым.

Эллипсоидальная форма, присущая линейным макромолекулам, трансформируется в сферическую в случае симметричных звездообразных полимеров, причем параметр асферичности уменьшается с увеличением числа лучей.¹²²

При наличии ветвей зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы (уравнение Марка–Куна–Хауинка, МКХ) более слабая. Например, функции $[\eta]$ (тетрагидрофуран, 30 $^\circ\text{C}$) от молекулярной массы полистирола, обладающего различной топологической структурой, имеют следующий вид:⁸¹

для линейного полимера

$$[\eta] = 9.6 \cdot 10^{-5} \cdot \bar{M}_w^{0.73},$$

для 8-лучевых звезд

$$[\eta] = 1.42 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0.68},$$

для полимера с числом лучей > 20

$$[\eta] = 6.45 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0.39}.$$

Еще более слабой зависимостью характеризуются дендримеры. Например, показано, что показатель степени в уравнении МКХ для полимера на основе пропиленмина с диаминобутановым ядром равен 0.235,¹²³ для полимера на основе полиамидамина — 0.05.¹²⁴

В результате теоретического анализа динамики дендримеров показано,²⁷ что характеристическая вязкость линейно зависит от числа поколений (расчет проведен до 7 поколения). Линейная зависимость обнаружена и в случае ГРП, полученного при поликонденсации 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовой кислоты с тетрафункциональным этоксилированным

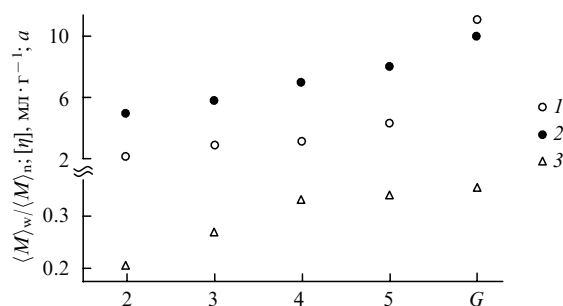


Рис. 2. Зависимости параметров топологической структуры ГРП, полученного поликонденсацией 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовой кислоты, от номера генерации.¹²³
1 — $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$, 2 — $[\eta]$, 3 — показатель степени в уравнении МКХ.

пентаэритритом в качестве центрального ядра.¹²⁵ Следует учитывать, что в случае ГРП понятие генерации (или поколения) условно и обозначает не структуру макромолекулы, а состав реакционной смеси: формирование первого поколения происходит при мольном соотношении реагентов 1:4, второго — при 1:12, третьего — при 1:28 и т.д. (см. формулу (1)). В отличие от дендримеров ширина ММР для ГРП растет с номером поколения (рис. 2). На рисунке представлены также зависимости характеристической вязкости и показателя степени (a) в уравнении МКХ от номера поколения. Очевидно, что именно рост полидисперсности ГРП приводит к увеличению двух последних характеристик.

Вместе с тем исследование структуры дендримеров³³ путем компьютерного моделирования методом Монте-Карло в варианте флуктуирующих связей^{126, 127} показало, что гидродинамический радиус макромолекулы увеличивается с увеличением числа поколений G почти линейно, тогда как график аналогичной зависимости характеристической вязкости представляет собой кривую с максимумом (рис. 3). Эти результаты согласуются с данными эксперимента¹²⁸ для дендримеров на основе 3,5-дигидроксibenзилового спирта с 1,1,1-трис(4-гидроксифенил)этаном в качестве центрального ядра. Немонотонный характер кривой $[\eta] = f(G)$ установлен также в работах^{32, 129–132}.

Однако имеются экспериментальные результаты, демонстрирующие отсутствие максимума на кривых зависимости $[\eta]$ от номера генерации.^{133–135} Примером могут служить

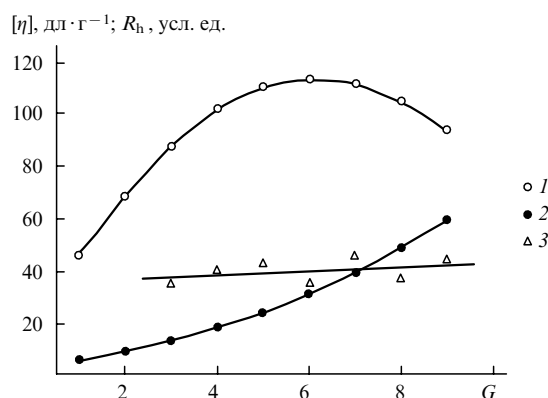


Рис. 3. Зависимости характеристик клубка дендримера от номера генерации.
1 — $[\eta]$, 2 — гидродинамический радиус R_h (данные компьютерного моделирования³³), 3 — $[\eta] \cdot 10^3$ (данные работы¹³⁵).

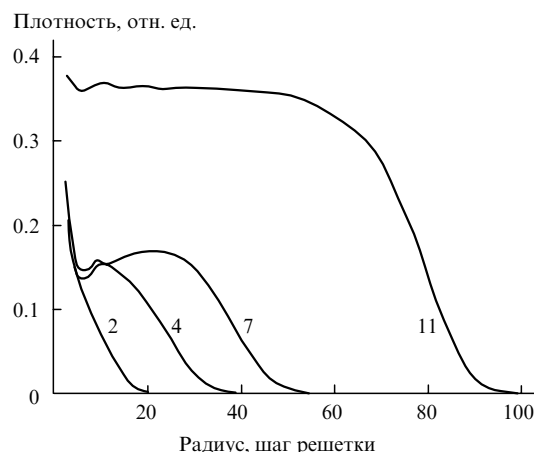


Рис. 4. Распределение плотности звеньев в объеме клубка дендримера по данным компьютерного моделирования.³³
Числа у кривых — номера генераций.

данные, полученные в работе¹³⁵ для полибутилкарбоксиланового дендримера и приведенные на рис. 3 (прямая 3).

Немонотонный характер рассматриваемой зависимости обусловлен изменением фрактальной размерности макромолекулы по мере роста числа генераций дендримера: по выражению авторов работы,¹³² «имеет место переход от полимерного к коллоидному поведению». Действительно, как видно из данных работы³³, приведенных на рис. 4, распределение плотности полимерных звеньев в объеме клубка с ростом G становится все более равномерным (исключая центральное ядро). Аналогичные результаты получены в работе³² с привлечением метода молекулярной динамики. Анализ зависимости отношения радиуса вращения клубка R_g различных дендримеров к гидродинамическому радиусу R_h от числа генераций G , выполненный авторами статьи²⁴, показал, что оно меняется от 1.17 (типичного для гауссовых цепей) до 0.77 (характерного для твердой сферы). Иными словами, с увеличением размера клубка средняя плотность звеньев макромолекулы повышается.

Однако такой характер распределения плотности в значительной мере зависит от ряда факторов: степени межмолекулярного взаимодействия между ветвями,¹³³ величины исключенного объема,¹³⁶ гибкости ветвей.¹³⁷ В отсутствие экстремальной зависимости характерным является высокая плотность полимера и, как показано в работе¹³⁵, одинаковая для различных генераций. Иными словами, в этих случаях дендримеры любых изученных генераций проявляют свойства не полимерных, а коллоидных частиц.

Что касается ГРП, то наличие аналогичной закономерности для характеристической вязкости было установлено методом компьютерного моделирования.¹³⁸ Прямые экспериментальные свидетельства, по-видимому, отсутствуют.

Особенностью разветвленных цепей является их сложное термореологическое поведение,^{107, 139–149} обусловленное тем, что эффективная энергия вязкого течения разветвленных полимеров (в отличие от линейных) зависит от молекулярной массы, ММР и степени разветвленности. Предложено даже использовать эти зависимости для определения слабой длинноцепочечной разветвленности, которую не удастся обнаружить другими методами.¹⁴⁸ Например, показано,¹⁵⁰ что температурная зависимость вязкости расплава полиэтилена низкой плотности, которому присуща длинноцепочечная разветвленность, является функцией ММР. При изменении индекса полидисперсности $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ от 3.3 до 12.7 эффек-

тивная энергия активации течения (E_a) возрастает от 25.5 до 36.8 кДж·моль⁻¹.

Аналогичные результаты получены в случае поликарбоната.¹⁵¹ Если температурная зависимость течения линейного поликарбоната определяется величиной $E_a = 109$ кДж·моль⁻¹, то для разветвленного (~0.7 ветвлений на цепь) приблизительно с теми же значениями молекулярной массы и индекса полидисперсности $E_a = 121$ кДж·моль⁻¹.

Экспериментально установленная связь между E_a и степенью разветвленности L ($L < 1$ на 10^4 атомов углерода цепи полиэтилена) обобщена в виде соотношения¹⁴⁷

$$E_a \propto \bar{M}_w^2 L.$$

В работе¹⁵² показано, что

$$E_a \propto \lg \bar{M}_w,$$

если цепь полиэтилена имеет конфигурацию трех- и четырехлучевых симметричных и асимметричных звезд, а также Н- и гребнеобразных (до 30 ветвей) полимеров.

В литературе преобладает мнение, что термореологический эффект связан с размером клубка: предполагается, что влияние температуры на вязкость будет определяться не только температурной зависимостью коэффициента трения, но также температурным коэффициентом размера клубка¹⁵³

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

где $\langle r^2 \rangle$ — среднеквадратичный радиус инерции макромолекулы. Значение κ растет с увеличением степени разветвленности.^{107, 142, 143} Вследствие этого эффективная энергия активации вязкости также возрастает.

Согласно гипотезе Грессли,¹³⁹ часть энергии активации, обусловленная эффектом разветвления, связана с длиной ветвей соотношением

$$E_b = A \frac{M_a}{M_e},$$

где A — коэффициент, зависящий от химического строения макромолекул и величины κ .

Однако оказывается, что связь между A и κ достаточно сложная и даже некоррелированная.^{1, 154} По-видимому, природа термореологического эффекта не связана с топологическими свойствами клубка макромолекулы. Действительно, в блоке клубок макромолекул, в том числе и разветвленных,¹⁵⁵ имеет θ -размеры, и в отличие от состояния в разбавленных растворах температура не оказывает влияния на этот параметр.⁹⁴ На концентрации зацеплений изменение температуры также не сказывается, поскольку последние — не энергетические по своей природе.⁹⁴ Однако в значительной степени от температуры зависят концентрация и время жизни узлов физической сетки,¹⁵⁶ которыми являются нематические кластеры.¹⁵⁷ В пользу этой гипотезы свидетельствует, например, тот факт, что термореологические свойства характерны для полиэтилена,^{147, 158} склонного к кристаллизации, а значит и к образованию нематических кластеров, но не для существенно аморфного полистирола.¹⁵⁴ Таким образом, причину обсуждаемого явления скорее следует связывать не с зацеплениями, а с физической сеткой. На необходимость учета энергетического взаимодействия указано также в работе¹⁵⁹, в которой рассмотрена модель «шпилик» — складчатых внутрицепных образований.

По характеристической вязкости слабо разветвленные цепи полиэтилена (число ветвей на 10^4 атомов углерода основной цепи < 1) не отличаются от линейных с той же молекулярной массой,^{160–163} а по вязкости их превосхо-

дят.^{147, 158, 161–164} Например, в работе¹⁶⁴ показано, что в области степеней разветвленности L до 0.5 на 10^4 атомов углерода

$$\eta \propto \exp(5.6 L).$$

Повышение вязкости с увеличением степени ветвления отмечено и в случае полипропилена.¹⁶⁵

В работе¹⁵² установлено, что вязкость полиэтилена зависит от молекулярной массы приблизительно экспоненциально, если цепь имеет конфигурации трех- и четырехлучевых симметричных и асимметричных звезд, а также Н-полимера. В случае симметричных звезд также выполняется соотношение

$$\eta \propto M_a^{6.5}.$$

Для асимметричных звезд подобной зависимости не обнаружено.

На примере 1,4-полиизопрена показано,¹⁶⁶ что вязкость трехлучевых звезд, в том числе асимметричных, зависит от молекулярной массы наибольшей ветви как $M^{5.9}$ (значение M_a/M_e варьировали от 7 до 43).

Для умеренно и сильно разветвленных макромолекул полиэтилена (число ветвей на 10^4 атомов углерода основной цепи много больше единицы) $g < 1$. Поэтому их вязкость ниже по сравнению с вязкостью линейных макромолекул с той же молекулярной массой.¹⁶⁷ Аналогичные результаты получены в случае полипропилена (число ветвей от 0.8 до 7.8 на 10^4 атомов углерода)¹⁶⁸ и полиметилметакрилата (185 ветвей на 10^4 атомов углерода):¹⁶⁹ снижение вязкости в ~50 раз в первом случае и более чем на два порядка во втором.

В динамической теории рептации звездообразных цепей^{96, 154, 170} выведено соотношение

$$\eta \propto \left(\frac{M_a}{M_e} \right)^b \exp \left(v \frac{M_a}{M_e} \right), \quad (2)$$

где b и v — параметры модели.

Формула (2) отражает то обстоятельство, что отношение радиусов клубка звездообразной макромолекулы и ветви не зависит от числа ветвей при $f > 6$, причем указанная закономерность выполняется как для монодисперсного, так и для случайного распределения ветвей по длинам.¹⁷¹ Действительно, экспериментально показано,¹⁷² что вязкость звездообразных полимеров не зависит от числа ветвей, если их число больше трех, но практически экспоненциально зависит от M_a .^{96, 173} Соответствующие данные для монодисперсного звездообразного полиизопрена приведены на рис. 5. Видно, что число ветвей роли не играет, в области малых значений M_a (см. рис. 5,а) реализуется степенной закон с показателем степени, равным 2, в области больших значений M_a (см. рис. 5,б) — экспоненциальный закон в соответствии с равенством (2).

Дендримеры с малым числом поколений ($G < 4$) по реологическим свойствам подобны звездообразным полимерам.^{21, 130, 174} Сферическая форма и довольно плотная упаковка дендримеров с высоким значением числа поколений приводят к тому, что их растворы и расплавы по свойствам аналогичны коллоидным.^{19, 21, 23, 32, 130, 174, 175} В работе¹⁷⁵ показано, что зависимость вязкости от молекулярной массы для дендримеров на основе амидамина квадратичная в случае низких значений G и линейная при высоких (значение G изменялось от 1 до 7, а молекулярные массы — от $5 \cdot 10^2$ до $1.17 \cdot 10^5$). Такие же зависимости обнаружены для дендримеров на основе пропиленмина.¹⁹ Это подтверждено данными компьютерного моделирования методом молекулярной динамики.³²

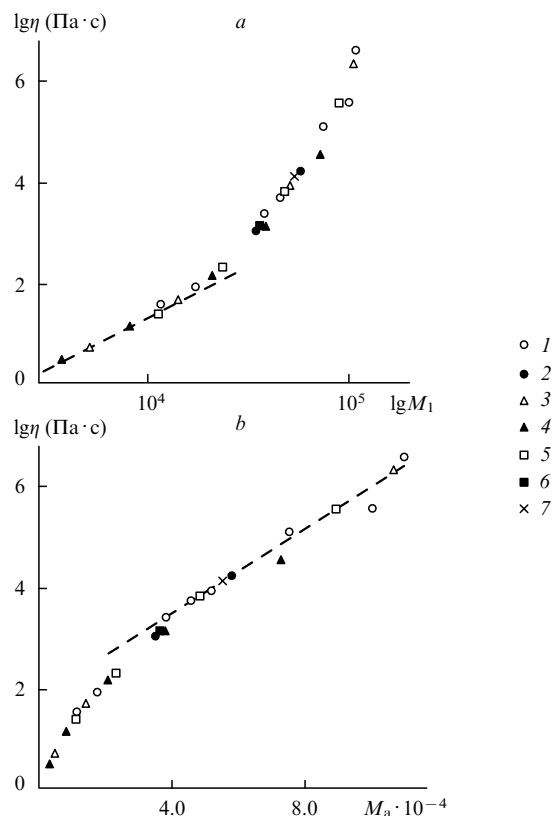


Рис. 5. Зависимости вязкости расплава полиизопрена от молекулярной массы луча в логарифмических (a) и полулогарифмических (b) координатах.¹⁷³
Функциональность: 1 — 4, 2 — 5, 3 — 8, 4 — 12, 5 — 18, 6 — 27, 7 — 33.

Топологическая структура ГРП может варьироваться в широких пределах, поэтому их реологические характеристики неоднозначны. Зависимости вязкости ГРП, полученного сополиконденсацией мономеров типа АВ₂ (N-[3,5-ди(*трет*-бутилдиметилсилокси)фенил]-4-фторфтал-имида) и типа АВ (N-[3-(*трет*-бутилдиметилсилокси)фенил]-4-фторфталимида)¹⁷⁶ от степени ветвления, а также $[\eta] = f(\text{DB})$ (см.¹⁷⁷) представлены на рис. 6. Снижение степени ветвления за счет повышения доли линейных фрагментов в структуре сополимера ведет к экспоненциальному увеличе-

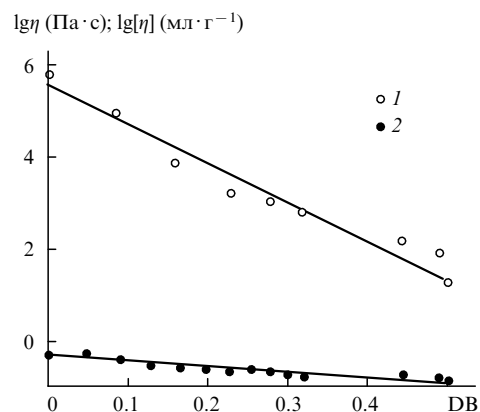


Рис. 6. Зависимости вязкости расплава (1) и характеристической вязкости (2) ГРП от степени ветвления.^{176, 177}

нию объема клубка макромолекулы и, соответственно, вязкости расплава ГРП.

Вязкость сильно разветвленных полимеров также описывается формулой (2).^{19, 173, 178, 179} Экспериментально найдено,^{96, 107, 154, 180–182} что в этом случае $0.5 \leq b \leq 2$, $v < 1$ (согласно теории рептации,⁹⁶ $b = 2$, $v = 15/8$).

Зависимость вязкости растворов и расплавов разветвленных полимеров от условий их деформирования, т.е. неньютоновский характер течения, как и в случае линейных полимеров, проявляется только при достижении достаточно больших размеров молекул. Вместе с тем степень ветвления является важным фактором. Так, в работе¹⁶⁷ показано, что критическое значение скорости сдвига γ_c , определяющее начало области падения вязкости с ростом скорости сдвига, увеличивается с повышением степени ветвления слабо разветвленного полиэтилена низкой плотности. Эти результаты подтверждены данными компьютерного моделирования методом молекулярной динамики.¹⁸³ Аналогичные результаты получены для поликарбоната.¹⁵¹ При равной степени полимеризации звездообразные (от 3 до 6 лучей), гребнеобразные (от 4 до 8 ветвей) и H-полимеры по сравнению с линейными характеризуются большим значением вязкости при высоких скоростях сдвига. Вместе с тем разность нормальных напряжений у линейных полимеров больше. Разветвленные полимеры обладают высоким значением продольной вязкости.^{184, 185} Для них характерен рост вязкости со временем в процессе одноосного деформирования,^{168, 186–193} причем тем более значительный, чем выше степень разветвления. Вместе с тем сильно разветвленный полиэтилен, который получен с использованием комплексного катализатора (Pd + диимин), проявляет ньютоновский характер течения.¹⁹⁴

На примере полиамидамина показано, что дендримеры проявляют те же свойства,^{21, 174} причем чем меньше номер генерации G , тем больше γ_c . При $G = 1$ снижения вязкости в исследованной области скоростей сдвига (примерно до $3 \cdot 10^2$ с⁻¹) вообще не наблюдали. Эффект снижения вязкости с ростом молекулярной массы дендримеров на основе пропиленмина и ГРП с химическим строением сложного эфира и эфирамида обнаружен в работе¹⁹. При этом низкомолекулярные соединения ($\bar{M}_n < 4.3 \cdot 10^2$) демонстрировали независимость вязкости от скорости сдвига (ньютоновское течение). Так же ведут себя расплавы дендримера на основе 2-диметилпропионовой кислоты до пятой генерации включительно¹⁷⁹ и дендримера на основе полиамидамина при низких температурах до шестой генерации. С повышением температуры появляется зависимость вязкости от скорости сдвига, причем с увеличением номера генерации температурный диапазон ньютоновского течения уменьшается: если для $G = 2$ этот характер сохраняется до 85°C, то для $G = 4$ — до 70°C, а для $G = 6$ уже при 40°C проявляется зависимость вязкости от скорости сдвига.²¹

Закономерности реологии ГРП зависят от их структуры. Как показано для полиэфирамида,¹⁹⁵ γ_c тем меньше, чем выше DB.

Гиперразветвленные полимеры на основе сложных эфиров и эфимидов¹⁷⁶ проявляют те же свойства, причем с увеличением показателя DB, обусловленного повышением доли сомономера типа АВ, γ_c уменьшается. Аналогичный эффект обнаружен при исследовании ГРП с переменной длиной линейных фрагментов методом молекулярной динамики.¹⁹⁶

Важным фактором, влияющим не только на реологические свойства сверхразветвленных полимеров, но даже на температуру стеклования,¹³ является химическое строение концевых групп, определяющее характер внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Так, вязкости дендримеров на основе пропиленмина с концевыми нитрильными и амина-

группами различаются на порядок:¹⁹ в последнем случае, по-видимому, вследствие образования внутримолекулярных водородных связей структура макромолекулы более компактная и, соответственно, вязкость более низкая. Течение расплава ГРП на основе сложного полиэфира с концевыми гидроксильными группами имеет ньютоновский характер, тогда как течение концентрированных растворов эфиримидных ГРП неньютоновское (вязкость зависит от скорости сдвига). При замещении 60% концевых гидроксильных групп в ГРП, полученного из 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовой кислоты, на сложноэфирную группу $O_2C(CH_2)_{10}Me$ вязкость снижается более чем на два порядка.¹²⁵ В работе³⁰ показано, что течение дендримеров полиамидоамина зависит от температуры: чем последняя выше, тем сильнее проявляется неньютоновский характер течения. Этот феномен, очевидно, обусловлен снижением концентрации внутримолекулярных водородных связей и образованием лабильной сетки в результате межцепного межмолекулярного взаимодействия, вероятный механизм которого предложен в работе¹⁹⁷. Как полагают авторы статьи¹⁹⁸, именно существенное различие в характере межмолекулярного взаимодействия является причиной резкого падения вязкости расплавов трехлучевых звездообразных полибутадиенов при замене концевых диметиламинных групп на полярные цвиттер-ионные.

IV. Релаксационный модуль

Основные теории механизма релаксации разветвленных полимеров^{2, 154, 199–201} базируются, во-первых, на модели «трубки»,[‡] во-вторых, на представлении об иерархичности процессов релаксации.^{166, 202–206} де Женн, рассматривая диффузию звездообразных цепей в фиксированной решетке препятствий,¹⁷⁰ показал, что пока не завершится процесс релаксации ветви к точке ветвления, последняя фиксирована в пространстве, следовательно, рептакционное движение цепи запрещено. При наличии нескольких ветвей вводится понятие «старшинства» или очередности релаксации,^{207–209} которое определяется временем релаксации, зависящим от длины ветви. Схема процесса релаксации разветвленных макромолекул представлена на рис. 7. Предполагается, что сначала релаксирует самая короткая ветвь, это приводит к увеличению эффективного коэффициента трения звена основной цепи, связанного с точкой ветвления. Затем то же происходит с более длинными ветвями, причем соответствующие коэффициенты трения тем больше, чем длиннее ветвь. Только

‡ Трубка — область, ограничивающая латеральное перемещение макромолекулы, в которой возможно ее рептакционное перемещение.^{94–96}

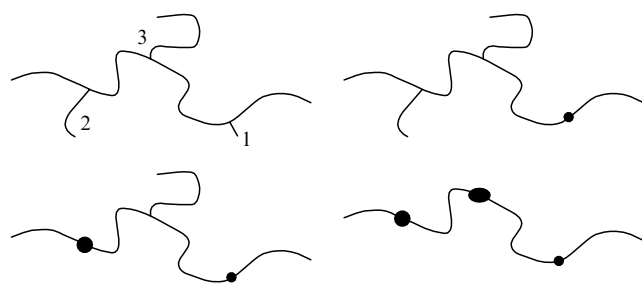


Рис. 7. Схема релаксации разветвленных макромолекул, длина ветвей которых больше M_e . Числа у ветвей определяют порядок «старшинства». Размер узловых точек отражает величину эффективного коэффициента трения.

после того, как отрелаксирует самая длинная ветвь, станет возможным рептакционное движение всей макромолекулы. При оценке времен релаксации ветвей второго и последующих уровней «старшинства» считается необходимым учитывать эффект динамического расширения трубки вследствие релаксации ветвей,¹⁹⁹ т.е. влияние числа ветвей аналогично влиянию растворителя. Надо сказать, что имеются некоторые основания^{210, 211} для сомнений в необходимости учета этого эффекта.

Концентрацию фрагментов, относящихся к данному уровню «старшинства», определяют по формуле

$$c_i = N_i \frac{M_{bi}}{M_w},$$

где N_i и M_{bi} — число ветвей i -го уровня и их молекулярная масса.

С учетом изложенного выше можно, согласно работе,²¹² построить следующую иерархию времен релаксации НРДК. Поскольку время достижения координаты s концом цепи, относящейся к первому иерархическому уровню, определяется как¹⁷²

$$t_1(s) = t_0 \left[\frac{6v}{M_e M_{b1}} \left(\frac{s^2}{2} - \frac{s^3}{3M_{b1}} \right) \right],$$

а максимальное время соответствует координате $s = M_{b1}$, для этого уровня получаем

$$\tau_1^{\max} = t_0 \exp \left(\frac{v M_{b1}}{M_e} \right);$$

для последующих уровней

$$\tau_i^{\max} = \tau_{i-1}^{\max} \left(\frac{M_{bi}}{M_e} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{v M_{bi}}{M_e} \right).$$

В этих формулах t_0 , согласно теории,¹⁷² представляет собой характерное время для трехлучевых звезд

$$t_0 = \frac{4}{3} \tau_0 \frac{M_{b1}^2}{m_0^2} \left(\frac{\pi M_e}{v M_{b1}} \right)^{1/2},$$

где v — константа, равная 0.56 для первого уровня и слабо меняющаяся с номером уровня, m_0 — молекулярная масса звена, τ_0 — элементарное время релаксации, характеризующее диффузию мономерного звена.

Для макромолекул с функциональностью точек ветвления больше трех (звездообразные, H- и rot-rot-полимеры) принимается эта же схема расчета времен релаксации с поправкой на то, что ветви, исходящие из одной точки, как бы разделены фрагментом основной цепи с нулевой длиной.²⁰⁸

Модуль релаксации определяется как сумма вкладов всех уровней

$$G(t) = G_N^0 \sum_i c_i F_i(t),$$

$$F_i(t) = 2 \int_0^{M_{bi}} \left[\left(\bar{c}_i - c_i \frac{s}{M_{bi}} \right) \exp \left(-\frac{t}{t_i(s)} \right) \right] ds, \quad (3)$$

где G_N^0 — модуль, соответствующий плато высокоэластичности, $\bar{c}_i$ — «динамическая» концентрация ветвей i -го уровня,

$$\bar{c}_i = \sum_{k=i}^N c_k;$$

N — общее число уровней.

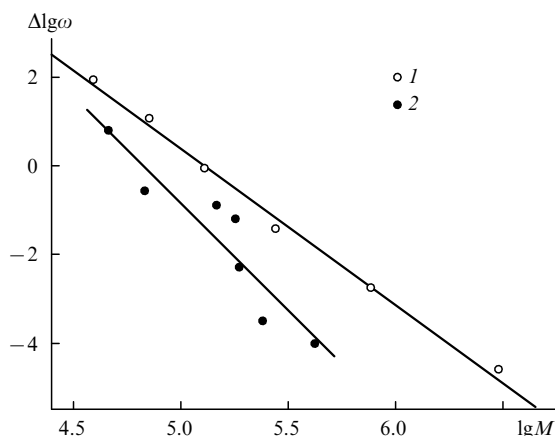


Рис. 8. Зависимости протяженности плато высокоэластичности от молекулярной массы линейного (1) и четырехлучевого звездообразного (2) полимеров.^{213, 214}

Экспериментальным проявлением зависимости (3) является, в частности, то, что зависимость ширины плато высокоэластичности $\Delta \lg \omega$ (ω — частота деформирования) от молекулярной массы у разветвленных полимеров более сильная, чем у линейных. Как видно из данных, приведенных на рис. 8, для линейного монодисперсного полистирола²¹³ коэффициент ν в соотношении

$$\Delta \lg \omega \propto \nu \lg M$$

равен 3.5, тогда как в случае четырехлучевого звездообразного полиизопрена $\nu = 4.8$.²¹⁴ При равной молекулярной массе ($M_w \approx 6 \cdot 10^4$) частотные зависимости действительной (G') и мнимой (G'') частей комплексной величины релаксационного модуля линейного и трехлучевого звездообразного полимеров практически совпадают. В то же время для восьмилучевого полимера терминальная область существенно сдвинута в сторону более высоких частот, хотя характер зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в нем сохраняется.¹⁷⁸

$$G' \propto \omega^2 \text{ и } G'' \propto \omega.$$

Усложнение топологической структуры макромолекул приводит к сокращению области плато высокоэластичности, как это показывает, например, рис. 9, на котором приведены кривые частотной зависимости релаксационного модуля шестилучевого ром-ром-полимера (по три луча присоединены к каждому из концов основной цепи) и такого же

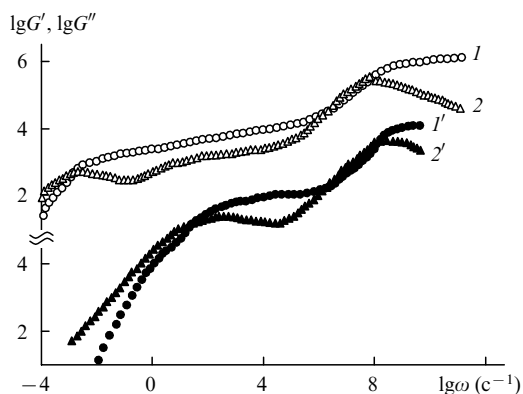


Рис. 9. Частотные зависимости величин G' (1, 2) и G'' (1', 2') для 6-лучевого (1, 1') и 8-лучевого (2, 2') полимеров.²¹⁵

полимера, но к середине цепи которого присоединены две ветви, так что в результате получен восьмилучевой полимер. Молекулярные массы полимеров равны $2.15 \cdot 10^5$. Плато высокоэластичности сильно разветвленных звезд¹⁷⁸ (число ветвей ~ 50) практически исчезает, а в терминальной зоне $G' \propto \omega^{1.12}$ и $G'' \propto \omega^{0.91}$ ($M_w \approx 2.5 \cdot 10^5$); $G' \propto \omega^{1.1}$ и $G'' \propto \omega^{0.85}$ ($M_w \approx 5.75 \cdot 10^5$).

Авторы работы⁷⁷ полагают, что в зависимости от релаксационных свойств среди звездообразных полимеров условно можно выделить два класса. К первому относятся полимеры, обладающие относительно небольшим числом длинных ветвей (или большим, но ветви которых очень велики). Такие макромолекулы проявляют типичную полимерную динамику, в частности для них характерно высокоэластическое состояние. Для топологической структуры макромолекул полимеров второго класса характерно наличие большого числа относительно коротких ветвей, такие полимеры проявляют свойства, скорее типичные для коллоидных систем.

Аналогичное поведение характерно для макромолекул с более сложной топологической структурой, например гребнеобразных²¹⁶ и ром-ром-полимеров.²¹⁷ Если частотную зависимость модуля релаксации полимеров с длинными ветвями ($M_a \geq 10 M_e$) можно приближенно описать с помощью теории, основанной на изложенных выше постулатах и развитой в работах^{2, 201, 218}, то в случае более коротких ветвей ($M_a \sim (2-3) M_e$) эта теория непригодна. В области умеренных частот (плато высокоэластичности) и G' , и G'' изменяются как $\sim \omega^{0.5}$. В терминальной зоне величина G' пропорциональна $\sim \omega^{1.5}$, а $G'' \propto \omega$. Как видно, приведенные закономерности в полной мере не описываются раузовской динамикой.

К релаксации дендримеров применим подход, основанный на модели цепи Рауза.¹⁹ Минимальное число мод, требуемое для адекватного описания эксперимента, зависит от размера макромолекулы следующим образом:²¹

Число генераций ветвей	< 3	4	5	6
Число мод	1	2	9	15

Однако в последнем случае возникает «нераузовская» зависимость релаксационного модуля от частоты в терминальной зоне

$$G' \propto \omega^{1.49}, G'' \propto \omega^{0.92}.$$

Некоторое отклонение от раузовской динамики обнаружено в работе²¹⁹ и для дендримеров на основе разветвленного полистирола. Хотя в этом случае топологическая структура макромолекул представляла собой РДК, авторы склонны приписать им структуру критического кластера и, соответственно, степенную зависимость релаксационного модуля от времени (см. ниже).

В случае ГРП на основе 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовой кислоты ($M_w = 2.6 \cdot 10^4$) плато высокоэластичности вообще отсутствует.¹⁷² Гиперразветвленный полиэфиримид релаксирует в соответствии с раузовской динамикой,^{176, 220} если $DB > 0.2$ (DB варьировали путем изменения соотношения сомономеров AB и AB_2). В случае $DB < 2$ проявляется тенденция к возникновению плато высокоэластичности. Тот же механизм релаксации установлен для ГРП на основе 5-(гидроксисалкокси)изофталата⁵⁹ и эфиркетона.^{68, 221} Однако и в этих случаях раузовский закон выполняется приближенно в области умеренных частот, а в терминальной области — только для G'' , но не для G' . Следует заметить, что приведенные закономерности релаксации должны относиться к модели Каргина–Слонимского–Рауза, т.е. к линейным, а не разветвленным цепям.

Отсутствие плато высокоэластичности и раузовская динамика в области умеренных и низких частот при

релаксации сильно разветвленных полимеров,^{19, 21, 59, 68, 77, 169, 176, 219, 220} а также слабо разветвленного полиэтилена^{158, 161, 222} дают основание для заключения о близости топологических структур этих объектов к структуре критических кластеров. То, что структура ГРП обладает фрактальными свойствами (самоподобием), показано путем компьютерного моделирования.⁷⁴

Релаксационные свойства полимерной системы в гелевой точке описываются степенным законом^{223–227}

$$G(t) \propto t^{-n}, \quad (4)$$

где G — релаксационный модуль, t — текущее время.

Показатель n связан с фрактальной размерностью соотношением²²⁸

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

где D — размерность пространства; $n = 0.66$ для трехмерного пространства и фрактальной размерности критического кластера $D_f = 2.53$.

Если конверсию α выразить в виде

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

где ε — относительная конверсия, α_c — критическая конверсия, то при $\alpha < \alpha_c$ зависимость вязкости от ε имеет вид

$$\eta \propto \varepsilon^{-s},$$

при $\alpha > \alpha_c$ зависимость модуля сдвига от ε следующая:^{229–234}

$$G \propto \varepsilon^r.$$

Показатели s и r связаны с n соотношением

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

Следствием формулы (4) является степенной вид частотных зависимостей

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

где $\delta = \pi n/2$. Следовательно, $\text{tg} \delta$ не зависит от частоты.

Данные закономерности были многократно подтверждены экспериментально, в частности при трехмерной полимеризации олигомеров на основе метакрилата,²³⁵ при сшивании по концам полидиметилсилоксана.²³⁶ Аналогичные зависимости характерны для биополимеров,^{237, 238} для которых фактором, приводящим к образованию равновесной сетки, являются физические условия, например температура, значения pH и концентрации компонентов. Так, в растворах ксантана при комплексообразовании с ионами Al^{3+} в зависимости от температуры показатель степени ρ в формуле

$$\text{tg} \delta \propto \omega^\rho$$

меняется от -0.1 до 0.08 , принимая нулевое значение при 32°C .²³⁹ Приблизительно в тех же пределах происходит изменение ρ при изменении pH, критическое значение pH равно 2.9 .

При понижении температуры в водно-метанольном растворе сферических частиц микрогеля N -изопропилакриламида происходит переход гель–золь (нижняя критическая температура 32°C).²⁴⁰ И в этом случае наблюдается указанное явление, причем нулевому значению показателя ρ соответствует температура $\sim 29^\circ\text{C}$.

Таблица 5. Значения показателя n в формуле (4) для разных систем.

Система	n	Ссылки
Теоретические оценки	0.706	232
	0.79	241
	0.66	242
Полиэтилен, число ветвей на 10^5 атомов углерода		
2.6	0.711	221
3.7	0.622	221
4.2	0.589	221
8.0	0.511	221
Разветвленный полипропилен	0.46	193
	0.53	193
Разветвленный полиметилметакрилат	0.54	167
22-Лучевой гребнеобразный полибутадиен	0.55	243
Гребнеобразный сополимер стирола с бутадиеном (~ 30 ветвей)	~ 0.5	206
32-Лучевой рот–рот-сополимер стирола с бутадиеном	0.55	244
Гиперразветвленный полиэфиримид	2/3	19
<i>Химическое гелеобразование</i>		
Сшивание полидиметилсилоксана	0.5	224
	0.69 ± 0.005	234
Отверждение эпоксидной смолы	0.7	245
	0.70 ± 0.02	246
	0.71	247
	0.70 ± 0.05	248
	$0.5 - 0.8$	249
Полимеризация метакрилатных олигомеров (увеличивается с ростом функциональности)	от 0.4 ± 0.2 до 0.6 ± 0.1	235
Сшивание бифункционального олигодиметилсилоксана с концевыми винильными группами полифункциональным реагентом ($f = 4$ и 11), содержащим реакционноспособные группы $\equiv \text{SiH}$	от 0.69 до 0.76	236
Поликонденсация тетраэтоксисилана	0.72 ± 0.03	250
Пектин + Ca^{2+}	0.71	251
Сшивание L-гулурановой и D-маннуроновой кислот	0.55	252
Диизоцианат + триол + спирт	0.73	233
Триизоцианат + диол	0.5	253
Поли(оксипропилен)триол + диизоцианат	0.69	216
<i>Физическое гелеобразование</i>		
Термообратимый триблочный сополимер	0.70 ± 0.02	217
Термообратимый микрогель	0.02	254
Желатина	$0.46 - 0.70^a$	255
Многолучевая полиакриловая кислота (концентрационный переход)	0.21	256
Кристаллизация полипропилена	0.13	257

^a В зависимости от концентрации и температуры.

Значение показателя n в формуле (4) меняется в зависимости от системы (табл. 5).

Следует отметить, что отождествление сверхразветвленных полимеров и критических кластеров по топологической структуре условно. Действительно, хотя в области умеренных частот зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ практически совпадают, их отношение, т.е. $\text{tg} \delta$, все же меняется с частотой,^{19, 59, 206} что не характерно для истинно фрактальных структур критических кластеров. Если же сверхразветвленный полимер получен путем трехмерной сополимеризации или сшивания цепей, то, как показано прямыми структур-

ными исследованиями с помощью гель-проникающей хроматографии, методами статического и динамического светорассеяния,^{234, 257–259} макромолекулы, образовавшиеся вблизи точки гелеобразования, обладают структурными характеристиками критических кластеров.

V. Релаксационные спектры

Релаксационный спектр (РС) является универсальной характеристикой релаксационных свойств полимера.^{1, 93, 96, 181, 260} С одной стороны, анализ теоретических моделей динамики полимерных цепей приводит к представлению о РС; с другой — несмотря на известные трудности восстановления спектров по данным релаксационного эксперимента,^{261–263} сопоставление РС считается наиболее адекватным способом оценки корректности теоретического подхода. Релаксационный спектр чувствителен к топологическому строению полимерной цепи,¹ и поэтому следует ожидать, что ветвление отразится на его форме. Однако данных, показывающих влияние разветвленности на РС, крайне мало.

Один из подходов — использование эмпирического BSW-спектра,[§] который удовлетворительно описывает частотную зависимость релаксационного модуля линейных полимеров в виде трех ветвей — падающей при $\lambda \leq \lambda_1$, растущей при $\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_{\max}$ и круто падающей при $\lambda > \lambda_{\max}$ (см.^{225, 264, 265})

$$H(\lambda) = \left[H_g \left(\frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^{-n_g} + n_c G_N^0 \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\max}} \right)^{n_c} \right] \exp \left[- \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\max}} \right)^\beta \right], \quad (5)$$

где

$$H_g = n_c G_N^0 \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_{\max}} \right)^{n_c} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_c} \right)^{n_g}.$$

Здесь λ — время релаксации, λ_1 — время, при котором совпадают (пересекаются) две первые ветви, λ_c — характеризует сегментальную подвижность, $\lambda_{\max}$ — максимальное время релаксации по Раузу или Дои–Эдвардсу в зависимости от условий реализации динамики цепи. Как правило, $n_g \approx 0.67$, $n_c \approx 0.30$, $\beta = 2$.

Изучение звездообразных полимеров²⁶⁶ привело к значительному усложнению BSW-спектра: оказалось, что выражение (5) должно быть дополнено слагаемым

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

где n_0 и G_0 — константы.

В работе²⁶⁶ проведен анализ параметров модифицированного таким образом выражения для BSW-спектров ряда звездообразных полибутадиенов с регулярной структурой с $f = 4–125$. В пределах ошибки эксперимента параметры G_N^0 , H_g и λ_c можно считать независимым от молекулярной массы и числа ветвей; величины G_0 , $\lambda_{\max}$ и λ_1 в большей степени зависят от молекулярной массы ветвей, чем от их числа. На значение λ_0 оказывают влияние обе структурные характеристики. Качественно, как считают авторы работы²⁶⁶, эти результаты не противоречат теоретическим представлениям. Кривые функции распределения по временам релаксации (BSW-спектры), приведенные на рис. 10, иллюстрируют фактическую независимость релаксационных свойств звездообразных полимеров от числа ветвей.

Вместе с тем наблюдается значительное уширение спектра (расчет проводили по методике, опубликованной в работе²⁶⁷) с увеличением числа ветвей L в полиэтилене^{147, 163}

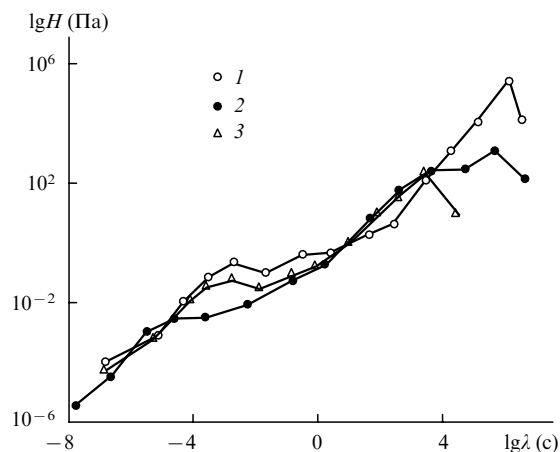


Рис. 10. Релаксационные BSW-спектры линейного (1), 125- (2) и 4-лучевого (3) звездообразных полимеров.²⁶⁶

в области $L \leq 1$ на 10^4 атомов углерода, т.е. там, где ветвление приводит к повышению вязкости (см. выше).

Общий подход к решению задачи о динамике цепи со сложной топологической структурой, обобщающий модель Рауза (теоретический расчет РС), изложен в статье Мюллера.²⁴² Макромолекулу произвольной конфигурации представляют в виде набора N точек в d -мерном пространстве ($d \geq 2$), каждая из которых занимает позицию $R_i(t)$, $i = 1, 2, \dots, N$. Их перемещение ограничивается упругими гармоническими связями, попарно соединяющими точечные звенья и создающими тем самым заданную архитектуру. Потенциальная энергия такой макромолекулы

$$U \propto \sum_{i,j} (R_i - R_j)^2.$$

В простейшем случае релаксационная динамика описывается уравнением

$$\frac{\partial U(t)}{\partial R_i} = -\zeta_i \left[\frac{dR_i(t)}{dt} - v_{\text{ext}}(R_i(t), t) \right] + \xi_i(t), \quad (6)$$

где ζ_i — коэффициент трения, v_{ext} — приложенное извне сдвиговое напряжение, ξ_i — случайно флуктуирующая сила (тепловой шум).

Несколько иной подход, дающий эффективное решение уравнения (6) на основе матричной факторизации с получением полного РС, предложен в работе²⁶⁸. Движение упруго связанных частиц описывается аналогичной системой уравнений.

$$\zeta_i \dot{x}_i = \sum_j p_{ij} (x_j - x_i), \quad i = 1, \dots, n, \quad (6a)$$

где x_i обозначает вектор координат i -ой частицы, причем $p_{ij} = p_{ji} \geq 0$, $\zeta_i > 0$ при всех i и j . С системой (6a) ассоциируется граф связей частиц: вершины i, j связаны, если $p_{ij} > 0$. Компоненты связности, на которые в общем случае расщепляется этот граф, естественно рассматривать как модельные макромолекулы (звенья последних суть вершины графа). Коэффициентам трения отдельных узлов в модели (6a) можно приписать бесконечные значения $\zeta_i = \infty$. Для таких узлов $\dot{x}_i = 0$, т.е. узлы с бесконечно большим трением закреплены. Поскольку система (6a) расщепляется на независимые подсистемы дифференциальных уравнений, соответствующих связным подграфам связей, далее достаточно изучить движение изолированной макромолекулы.

§ BSW — первые буквы фамилий авторов работы²⁶⁴.

Таблица 6. Параметры РС, характеризующие релаксационные свойства разветвленных полимеров.

Параметр РС	Структура полимера	Связь параметра РС с параметрами структуры	Ссылки
Наибольшее раузовское время релаксации, λ_{rep}	Линейная цепь в «трубке»	$\frac{3\xi N^3}{\pi^2 k}$	97
Время релаксации ветви, λ_a	Цепь с ветвлением, звезды	$\frac{\xi}{\pi^2 k} \exp\left(\frac{vN_a}{3}\right)$	97
Время диффузии центра тяжести, λ_D	Дендример	$\frac{6g2^G \xi}{k}$	27
Время релаксации центра тяжести относительно центрального атома, λ_s	»	$\frac{5\xi}{k}$	27
Время релаксации вращательного и внутреннего упругого движения звеньев, $\lambda_r = \lambda_e$	»	$\frac{2^{g+1} \xi}{k}$	27

Примечание. ξ — коэффициент трения сегмента; N — число сегментов в цепи; $k = 3k_B T/a^2$, где k_B — константа Больцмана, T — абсолютная температура, a — размер сегмента; v — численный коэффициент, величина которого зависит от принятой модели;¹⁵⁴ N_a — число звеньев ветви.

С целью учета межцепного взаимодействия решение уравнения (6) для звезд и подобных структур проводят, основываясь на модели рептации.^{2, 154, 200, 201, 269} В случае дендримеров межцепное взаимодействие обычно не учитывают, а релаксационные процессы связывают с внутрицепными конформационными перестройками.^{27–31} Это же относится к ГРП и другим полимерам с топологической структурой сильно- и сверхразветвленного НРДК, которые можно рассматривать как критические кластеры.^{60, 256}

Параметры РС, характеризующие релаксационные свойства разветвленных полимеров, приведены в табл. 6. Из всего спектра обычно выделяют два времени релаксации: сегментальное и нормальное.²⁷⁰

Пожалуй, единственный пример доведения теории до расчета РС содержится в работах Готлиба с соавт.,^{28–30} в которых рассмотрена динамическая модель дендримера с произвольной функциональностью узлов, причем учитывалось как внешнее трение узлов об окружающую среду (ζ), так и внутреннее трение узлов между собой (ζ_{int}). Выделены два типа РС — внутренний и внешний. Внутренний отвечает осциллирующим движениям узлов и имеет вид

$$H_{\text{int}}(\lambda) = H_{\text{int}0} \left[4(f-1) - \left(\frac{1}{\lambda/\lambda_0 - p} - f \right)^2 \right]^{-1/2} \frac{\lambda/\lambda_0}{(\lambda/\lambda_0 - p)^2},$$

где время релаксации выражается формулой

$$\lambda = \zeta \left[Kf \left(1 - 2 \frac{\sqrt{f-1}}{f} \cos \varphi \right) \right]^{-1} + \frac{\zeta_{\text{int}}}{K}$$

и находится в интервале между λ_{min} и λ_{max} :

$$\lambda_{\text{min}} = \zeta \left[Kf \left(1 + 2 \frac{\sqrt{f-1}}{f} \right) \right]^{-1} + \frac{\zeta_{\text{int}}}{K},$$

$$\lambda_{\text{max}} = \zeta \left[Kf \left(1 - 2 \frac{\sqrt{f-1}}{f} \right) \right]^{-1} + \frac{\zeta_{\text{int}}}{K}.$$

В этих формулах f — функциональность узла; $\lambda_0 = \zeta/K$, K — модуль упругости пружины, стягивающей узлы макромолекулы; $p = \zeta_{\text{int}}/\zeta$; φ — сдвиг колебания узла по фазе, $\pi/g \leq \varphi \leq \pi(G-1)/G$.

Внешний спектр отражает пульсационные движения дендримера или его частей относительно центра и имеет вид

$$H_{\text{ext}}(\lambda) = H_{\text{ext}0}(\lambda) \frac{\lambda/\lambda_0}{(\lambda/\lambda_0 - p)^2},$$

$$\lambda_j = \frac{\zeta(f-1)^{j+1}}{K(f-2)^2} + \frac{\zeta_{\text{int}}}{K},$$

$$\lambda_{\text{min}} = \frac{\zeta(f-1)^3}{K(f-2)^2} + \frac{\zeta_{\text{int}}}{K},$$

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{\zeta(f-1)^{G+1}}{K(f-2)^2} + \frac{\zeta_{\text{int}}}{K},$$

j — номер поколения, $j = 2, \dots, G$.

Степенной характер зависимости релаксационного модуля от времени (см. формулу (4)) означает, что РС критических кластеров и, как предполагается, ГРП описывается степенным законом (распределение СВ),[¶]

$$H(\lambda) = H_0 \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^{-n}$$

при $\lambda_0 < \lambda < \lambda_{\text{max}}$, $0 < n < 1$, $\lambda_{\text{max}} \propto |\alpha_c - \alpha|^{-\gamma}$.

Время λ_0 определяет условие стеклования и зависит, как и фронт-фактор H_0 , от химического строения полимера.

VI. Заключение

На основании изложенного выше нельзя сделать однозначных выводов о топологической структуре ГРП. Действительно, по результатам расчетов с использованием данных о кинетике формирования^{89, 271} можно судить о ММР полимеров при конверсиях, достаточно близких к критическим, однако без учета эффектов циклизации и исключенного объема. Подход, основанный на модели перколяции,^{59, 64} пригоден только для области критической конверсии и не вполне ясно, в какой мере его можно применять к реальным системам и глубинам превращения. Компьютерное моделирование позволяет учесть эффекты циклизации и исключенного объема,^{53–55, 72, 74, 272} однако затруднена привязка к реальному механизму процесса формирования макромокул. По-видимому, именно этим обусловлена необходимость использования модельных функций ММР, например распределения Флори–Шульца.²³¹

Механизмы релаксации ГРП не связаны с наличием зацеплений,^{59, 74} но обусловлены, как и в случае дендримеров, внутримолекулярными перестройками. Возможной причиной возникновения высокоэластичности является межцепное взаимодействие периферийных ветвей наиболее высокомолекулярных фракций.²⁰ Однако использовать для ГРП результаты теории РС, развитой для дендримеров, по-видимому, нельзя из-за необходимости учета нерегулярности архитектуры ГРП. Чтобы использовать СВ-спектр, надо сначала убедиться в том, что топологические структуры ГРП и критических кластеров действительно идентичны. Таким образом, для понимания механизма релаксации ГРП необ-

¶ СВ — первые буквы фамилий авторов работ^{222, 223}.

ходимо, во-первых, уточнить представления об их архитектуре, связанные с кинетикой формирования, а во-вторых, построить теорию релаксационных спектров ГРП заданной топологической структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Московской области (проект р2004наукоград № 04-01-97 202).

Литература

1. В.И.Иржак. *Успехи химии*, **74**, 1025 (2005)
2. T.C.B.McLeish, S.T.Milner. *Adv. Polym. Sci.*, **143**, 195 (1999)
3. J.J.Freire. *Adv. Polym. Sci.*, **143**, 35 (1999)
4. K.Matyjaszewski. *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 858 (2005)
5. S.J.Teertstra, M.Gauthier. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 277 (2004)
6. A.W.Bosman, H.M.Janssen, E.W.Meijer. *Chem. Rev.*, **99**, 1665 (1999)
7. A.Hult, M.Johansson, E.Malmström. *Adv. Polym. Sci.*, **143**, 1 (1999)
8. H.Mori, A.H.E.Müller. *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1403 (2003)
9. А.М.Музафаров, Е.А.Ребров. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **42**, 2015 (2000)
10. F.Aulenta, W.Hayes, S.Rannard. *Eur. Polym. J.*, **39**, 1741 (2003)
11. C.Gao, D.Yan. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 183 (2004)
12. C.R.Yates, W.Hayes. *Eur. Polym. J.*, **40**, 1257 (2004)
13. C.J.Hawker. *Adv. Polym. Sci.*, **147**, 113 (1999)
14. С.С.Иванчев, А.Н.Озерин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **48**, (2006) (в печати)
15. D.M.Vriezema, M.C.Aragonès, J.A.A.W.Elemans, J.J.L.M.Cornelissen, A.E.Rowan, R.J.M.Nolte. *Chem. Rev.*, **105**, 1445 (2005)
16. A.D.Meltzer, D.A.Tirrell, A.A.Jones, P.T.Inglefield, D.M.Hedstrand, D.A.Tomalia. *Macromolecules*, **25**, 4541 (1992)
17. A.D.Meltzer, D.A.Tirrell, A.A.Jones, P.T.Inglefield. *Macromolecules*, **25**, 4549 (1992)
18. S.Jahromi, V.Litvinov, B.Coussens. *Macromolecules*, **34**, 1013 (2001)
19. I.Sendjarevic, A.J.McHugh. *Macromolecules*, **33**, 590 (2000)
20. S.Jahromi, J.H.M.Palmen, P.A.M.Steeman. *Macromolecules*, **33**, 577 (2000)
21. S.Uppuluri, F.A.Morrison, P.R.Dvornic. *Macromolecules*, **33**, 2551 (2000)
22. A.Huwe, D.Appelhans, J.Prigann, B.I.Voit, F.Kremer. *Macromolecules*, **33**, 3762 (2000)
23. I.B.Rietveld, D.Bedeaux. *Macromolecules*, **33**, 7912 (2000)
24. B.M.Tande, N.J.Wagner, M.E.Mackay, C.J.Hawker, M.Jeong. *Macromolecules*, **34**, 8580 (2001)
25. M.Murat, G.S.Grest. *Macromolecules*, **29**, 1278 (1996)
26. R.La Ferla. *J. Chem. Phys.*, **105**, 688 (1997)
27. C.Cai, Z.Y.Chen. *Macromolecules*, **30**, 5104 (1997)
28. Ю.Я.Готлиб, Д.А.Маркелов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **44**, 2205 (2002)
29. Ю.Я.Готлиб, А.И.Неелов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **45**, 1668 (2003)
30. Ю.Я.Готлиб, Д.А.Маркелов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **46**, 1344 (2004)
31. Z.Y.Chen, C.Cai. *Macromolecules*, **32**, 5423 (1999)
32. A.V.Lyulin, G.R.Davies, D.B.Adolf. *Macromolecules*, **33**, 3294 (2000)
33. M.L.Mansfield. *Macromolecules*, **33**, 8043 (2000)
34. M.L.Mansfield, L.I.Klushin. *J. Phys. Chem.*, **96**, 3994 (1992)
35. P.J.Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, 1953
36. K.Dušek. *Trends Polym. Sci.*, **5**, 268 (1997)
37. K.Dušek, J.Šomvářsky, M.Smrčková, J.Huybrechts, L.Wilczek. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **78**, 223 (1998)
38. R.M.Ziff. *J. Stat. Phys.*, **23**, 241 (1980)
39. A.H.E.Müller, D.Yan, M.Wulkow. *Macromolecules*, **30**, 7015 (1997)
40. D.Yan, A.H.E.Müller, K.Matyjaszewski. *Macromolecules*, **30**, 7024 (1997)
41. W.Radke, G.Litvinienko, A.H.E.Müller. *Macromolecules*, **31**, 239 (1998)
42. Y.Beginn, C.Drohmann, M.Möller. *Macromolecules*, **30**, 4112 (1997)
43. D.Yan, Z.Zhou, A.H.E.Müller. *Macromolecules*, **32**, 245 (1999)
44. D.Yan, Z.Zhou. *Macromolecules*, **32**, 819 (1999)
45. Z.Zhou, D.Yan. *Polymer*, **41**, 4549 (2000)
46. R.A.T.M.van Benthem, N.Meijerink, E.Geladè, C.G.de Koster, D.Muscat, P.E.Froehling, P.H.M.Hendriks, C.J.A.A.Vermeulen, T.J.G.Zwartkruis. *Macromolecules*, **34**, 3559 (2001)
47. R.Hanselmann, D.Hölter, H.Frey. *Macromolecules*, **31**, 3790 (1998)
48. D.Hölter, H.Frey. *Acta Polym.*, **48**, 298 (1997)
49. D.Schmaljohann, J.G.Barrat, H.Komber, B.I.Voit. *Macromolecules*, **33**, 6284 (2000)
50. H.Magnusson, E.Malström, A.Hult. *Macromolecules*, **34**, 5786 (2001)
51. X.Ba, Y.Han, H.Wang, Y.Tian, S.Wang. *Macromolecules*, **37**, 3470 (2004)
52. R.M.Ziff, M.H.Ernst, E.M.Hendriks. *J. Colloid Interface Sci.*, **100**, 220 (1984)
53. K.Dušek, J.Šomvářsky, M.Smrčková, W.J.Simonsick, L.Wilczek. *Polym. Bull.*, **42**, 489 (1999)
54. H.Galina, J.B.Lechowicz, M.Walczak. *Macromolecules*, **35**, 3253 (2002)
55. H.Galina, J.B.Lechowicz, M.Walczak. *Macromolecules*, **35**, 3261 (2002)
56. Z.Zhou, D.Yan. *Polymer*, **47**, 1473 (2006)
57. Y.Bai, N.Song, J.P.Gao, X.Sun, X.Wang, G.Yu, Z.Y.Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2060 (2005)
58. K.-C.Cheng, L.Y.Wang. *Macromolecules*, **35**, 5657 (2002)
59. Suneel, D.M.A.Buzza, D.J.Groves, T.C.B.McLeish, D.Parker, A.J.Keeney, W.J.Feast. *Macromolecules*, **35**, 9605 (2002)
60. X.Ba, H.Wang, M.Zhao, M.Li. *Macromolecules*, **35**, 3306 (2002)
61. X.Ba, H.Wang, M.Zhao, M.Li. *Macromolecules*, **35**, 4193 (2002)
62. G.Ziffer. *J. Chem. Phys.*, **110**, 4668 (1999)
63. P.Romiszowski, A.Sikorski. *J. Chem. Phys.*, **109**, 2912 (1998)
64. D.Stauffer. *Introduction to Percolation Theory*. Taylor and Francis, London, 1985
65. D.Holter, A.Burgath, H.A.Frey. *Acta Polym.*, **48**, 30 (1997)
66. E.Žagar, M.Huskić, J.Grdadolnik, M.Žigon, A.Zupančič-Valant. *Macromolecules*, **38**, 3933 (2005)
67. D.P.Bernal, L.Bedrossian, K.Collins, E.Fossum. *Macromolecules*, **36**, 333 (2003)
68. S.-Y.Kwak, D.U.Ahn. *Macromolecules*, **33**, 7557 (2000)
69. J.M.J.Fréchet, M.Henmi, I.Gitsov, S.Aoshima, M.R.Leduc, R.B.Grubbs. *Science*, **269**, 1080 (1995)
70. K.-C.Cheng, T.-H.Chuang, J.-S.Chang, W.Guo, W.-F.Su. *Macromolecules*, **38**, 8252 (2005)
71. G.I.Litvinenko, A.H.E.Müller. *Macromolecules*, **35**, 4577 (2002)
72. W.J.Feast, A.J.Keeney, A.J.Kenwright, D.Parker. *Chem. Commun.*, 1749 (1997)
73. J.F.Miravet, J.M.J.Fréchet. *Macromolecules*, **31**, 3461 (1998)
74. C.Cameron, A.H.Fawcett, C.R.Hetherington, R.A.W.Mee, F.V.McBride. *Macromolecules*, **33**, 6551 (2000)
75. E.Žagar, M.Žigon. *Macromolecules*, **35**, 9913 (2002)
76. F.Isaure, P.A.G.Cormack, D.C.Sherrington. *Macromolecules*, **37**, 2096 (2004)
77. T.Pakula, D.Vlassopoulos, G.Fytas, J.Roovers. *Macromolecules*, **31**, 8931 (1998)
78. S.-Y.Kwak, H.Y.Lee. *Macromolecules*, **33**, 5536 (2000)
79. R.Patil, K.S.Schweizer, T.-M.Chang. *Macromolecules*, **36**, 2544 (2003)
80. L.R.Hutchings, R.W.Richards. *Macromolecules*, **32**, 880 (1999)
81. S.B.Kharchenko, R.M.Kannan, J.J.Cernohous, S.Venkataramani. *Macromolecules*, **36**, 399 (2003)
82. W.Gong, Y.Mai, Y.Zhou, N.Qi, B.Wang, D.Yan. *Macromolecules*, **38**, 9644 (2005)
83. R.Connolly, G.Bellesia, E.G.Timoshenko, Y.A.Kuznetsov, S.Elli, F.Ganazzoli. *Macromolecules*, **38**, 5288 (2005)
84. Y.Nakamura, Y.Wan, J.W.Mays, H.Iatrou, N.Hadjichristidis. *Macromolecules*, **33**, 8323 (2000)

85. K.Terao, B.S.Farmer, Y.Nakamura, H.Iatrou, K.Hong, J.W.Mays. *Macromolecules*, **38**, 1447 (2005)
86. В.И.Иржак, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопан. *Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства*. Наука, Москва, 1979
87. R.Li, B.J.McCoy. *Macromolecules*, **38**, 6742 (2005)
88. В.И.Иржак. *Успехи химии*, **73**, 275 (2004)
89. E.V.Patton, J.A.Wesson, M.Rubinstein, J.C.Wilson, L.E.Oppenheim. *Macromolecules*, **22**, 1946 (1989)
90. Л.З.Роговина, Г.Л.Слонимской. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **39**, 1543 (1997)
91. K.Suematsu. *Adv. Polym. Sci.*, **156**, 137 (2002)
92. D.Stauffer, A.Coniglio, M.Adam. *Adv. Polym. Sci.*, **44**, 103 (1982)
93. Г.М.Бартенев, С.Я.Френкель. *Физика полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
94. А.Ю.Гроссберг, А.Р.Хохлов. *Статистическая физика макромолекул*. Наука, Москва, 1989
95. Де Жен. *Идеи скейлинга в физике полимеров*. Мир, Москва, 1982
96. М.Дон, С.Эдвардс. *Динамическая теория полимеров*. Мир, Москва, 1998
97. J.J.Aklonis, A.V.Tobolsky. *J. Appl. Phys.*, **36**, 3483 (1965)
98. Т.Ф.Иржак, О.В.Никитина, Л.И.Кузуб, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **42**, 1404 (2000)
99. M.Abdel-Goad, W.Puckhouth-Hintzen, S.Kahle, J.Allgaier, D.Richter, L.J.Fetters. *Macromolecules*, **37**, 8135 (2004)
100. S.H.Wasserman. *J. Rheol.*, **39**, 601 (1995)
101. A.Ya.Malkin. *Rheol. Acta*, **12**, 486 (1973)
102. В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **42**, 1616 (2000)
103. M.Antonietti, T.Pakula, W.Bremser. *Macromolecules*, **28**, 4227 (1995)
104. V.Foumaram-Demange, A.Brulet, J.P.Cotton, L.Hillou, P.Martiny, P.Keller, F.Boue. *Macromolecules*, **31**, 7445 (1998)
105. L.A.Utracki. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **11**, 717 (1973)
106. P.G.Santangelo, C.M.Roland. *J. Non-Cryst. Solids*, **235–237**, 709 (1998)
107. D.C.Baird, R.L.Ballman. *J. Rheol.*, **23**, 505 (1979)
108. Г.В.Виноградов, А.Я.Малкин. *Реология полимеров*. Химия, Москва, 1977
109. Ю.Я.Готлиб, А.А.Даринский, Ю.Е.Светлов. *Физическая кинетика макромолекул*. Химия, Ленинград, 1986
110. S.Bywater. *Adv. Polym. Sci.*, **30**, 89 (1979)
111. J.Roovers, N.Hadjichristidis, L.J.Fetters. *Macromolecules*, **16**, 214 (1983)
112. L.-L.Zhou, N.Hadjichristidis, P.M.Toporowski, J.Roovers. *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 303 (1992)
113. J.Roovers, L.-L.Zhou, P.M.Toporowski, M.van der Zwan, H.Iatrou, N.Hadjichristidis. *Macromolecules*, **26**, 4324 (1993)
114. J.E.L.Roovers, P.M.Toporowski, J.Martin. *Macromolecules*, **22**, 1897 (1989)
115. L.M.van Renterghem, E.J.Goethals, F.E.Du Prez. *Macromolecules*, **39**, 528 (2006)
116. G.Ch.Behera, S.Ramakrishnan. *Macromolecules*, **37**, 9814 (2004)
117. W.Burchard. *Adv. Polym. Sci.*, **143**, 113 (1999)
118. N.Hadjichristidis, M.Xenidou, H.Iatrou, M.Pitsikalis, Y.Poulos, A.Avgeropoulos, S.Sioura, S.Paraskeva, G.Velis, D.J.Lohse, D.N.Schulz, L.J.Fetters, P.J.Wright, R.A.Mendelson, C.A.García-Franco, T.Sun, C.J.Ruff. *Macromolecules*, **33**, 2424 (2000)
119. J.E.L.Roovers. *Polymer*, **16**, 827 (1975)
120. J.Roovers. *Polymer*, **20**, 843 (1979)
121. W.Radke, A.H.E.Müller. *Macromolecules*, **38**, 3949 (2005)
122. G.Wei. *Macromolecules*, **30**, 2130 (1997)
123. Г.М.Павлов, Е.В.Корнеева, К.Жумел, С.Е.Хардинг. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **40**, 2056 (1998)
124. Г.М.Павлов, Е.В.Корнеева, Н.А.Михайлова, R.Roy, P.Celas Ortega, M.Alamino Perez. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **41**, 1810 (1999)
125. C.J.G.Plummer, A.Luciani, T.-Q.Nguyen, L.Garamszegi, M.Rodlert, J.-A.E.Månson. *Polym. Bull.*, **49**, 77 (2002)
126. I.Carmesin, K.Kremer. *Macromolecules*, **21**, 2819 (1988)
127. K.Binder. In *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymers*. (Ed. K.Binder). Oxford University Press, New York, 1995
128. T.H.Mourey, S.R.Turner, M.Rubinstein, J.M.J.Fréchet, C.J.Hawker, K.L.Wooley. *Macromolecules*, **25**, 2401 (1992)
129. J.M.J.Fréchet. *Science*, **263**, 1710 (1994)
130. A.Asteriadi, R.Sigel, D.Vlassopoulos, G.Meier, J.R.Dorgan, D.M.Knauss. *Macromolecules*, **37**, 1016 (2004)
131. B.Lepoittevin, R.Matmour, R.Francis, D.Taton, Y.Gnanou. *Macromolecules*, **38**, 3120 (2005)
132. F.Ganazzoli, R.La Ferla, G.Terragni. *Macromolecules*, **33**, 6611 (2000)
133. S.M.Aharoni, C.R.Crosby III, E.K.Walsh. *Macromolecules*, **15**, 1093 (1982)
134. R.Scherrenberg, B.Coussens, P.van Vliet, G.Edouard, J.Brackman, E.de Brabander, K.Mortensen. *Macromolecules*, **31**, 456 (1998)
135. Е.А.Татарина, Е.А.Ребров, В.Д.Мякушев, И.Б.Мешков, Н.В.Демченко, А.В.Быстрова, О.В.Лебедева, А.М.Музафаров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2484 (2004)
136. C.Cai, Z.Y.Chen. *Macromolecules*, **31**, 6393 (1998)
137. R.L.Lescanec, M.Muthukumar. *Macromolecules*, **23**, 2280 (1990)
138. A.V.Lyulin, D.B.Adolf, G.R.Davies. *Macromolecules*, **34**, 3783 (2001)
139. W.W.Graessley. *Macromolecules*, **15**, 1164 (1982)
140. P.G.Santangelo, C.M.Roland, J.E.Puskas. *Macromolecules*, **32**, 1972 (1999)
141. C.B.Gell, W.W.Graessley, V.Efstratiadis, M.Pitsikalis, N.Hadjichristidis. *J. Polym. Sci., Part B*, **35**, 1943 (1997)
142. C.Bero, C.M.Roland. *Macromolecules*, **29**, 1562 (1996)
143. C.M.Roland, C.Bero. *Macromolecules*, **29**, 7521 (1996)
144. H.Mavridis, R.N.Shroff. *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1778 (1992)
145. J.S.Wang, R.S.Porter. *Rheol. Acta*, **34**, 496 (1995)
146. S.G.Hatzikiriakos. *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 2279 (2000)
147. P.Wood-Adams, S.Costeux. *Macromolecules*, **34**, 6281 (2001)
148. J.F.Vega, A.Santamaria, A.Muoz-Escalona, P.Lafuent. *Macromolecules*, **31**, 3639 (1998)
149. J.M.Carella, J.T.Gotro, W.W.Graessley. *Macromolecules*, **19**, 659 (1986)
150. J.F.Vega, J.Martinez-Salazar. *Polym. Bull.*, **50**, 197 (2003)
151. C.Liu, C.Li, P.Chen, J.He, Q.Fan. *Polymer*, **45**, 2803 (2004)
152. R.A.Mendelson, C.A.García-Franco, M.K.Lyon. *Macromolecules*, **35**, 3066 (2002)
153. П.Флорн. *Статистическая механика цепных молекул*. Мир, Москва, 1971
154. H.Watanabe. *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 1253 (1999)
155. A.Di Cecca, J.J.Freire. *Macromolecules*, **35**, 2851 (2002)
156. В.И.Иржак, Г.В.Королев, М.Е.Соловьев. *Успехи химии*, **66**, 179 (1997)
157. В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **46**, 1401 (2004)
158. J.Vega, M.Aguilar, J.Peón, D.Pastor, J.Martínez-Salazar. *e-Polymers*, no 046 (2002)
159. A.J.Levine, S.T.Milner. *Macromolecules*, **31**, 8623 (1998)
160. S.Pang, A.Rudin. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **65**, 91 (1991)
161. P.M.Wood-Adams, J.M.Dealy, A.W.deGroot, O.D.Redwine. *Macromolecules*, **33**, 7489 (2000)
162. R.N.Shroff, H.Mavridis. *Macromolecules*, **32**, 8454 (1999)
163. R.N.Shroff, H.Mavridis. *Macromolecules*, **34**, 7362 (2001)
164. D.Yan, W.J.Wang, S.Zhu. *Polymer*, **40**, 1737 (1999)
165. C.J.Tsenoglou, A.D.Gotsis. *Macromolecules*, **34**, 4685 (2001)
166. J.H.Lee, L.J.Fetters, L.A.Archer. *Macromolecules*, **38**, 4484 (2005)
167. P.Wood-Adams. *J. Rheol.*, **45**, 203 (2001)
168. D.Auhl, J.Stange, H.Münstedt, B.Krause, D.Voigt, A.Lederer, U.Lappan, K.Lunkwitz. *Macromolecules*, **37**, 9465 (2004)
169. P.F.W.Simon, A.H.E.Müller, T.Pakula. *Macromolecules*, **34**, 1677 (2001)
170. P.de Gennes. *J. Phys. (Paris)*, **36**, 1199 (1975)
171. M.Bohdanecy. *Macromolecules*, **10**, 971 (1977)
172. D.S.Pearson, E.Helfand. *Macromolecules*, **17**, 888 (1984)
173. L.J.Fetters, A.D.Kiss, D.S.Pearson, G.F.Quack, F.J.Vitus. *Macromolecules*, **26**, 647 (1993)

174. I.Bodnar, A.S.Silva, R.W.Deitcher, N.E.Weisman, Y.H.Kim, N.J.Wagner. *J. Polym. Sci., Part B*, **38**, 857 (2000)
175. S.Uppuluri, S.E.Keinath, D.A.Tomalia, P.R.Dvornic. *Macromolecules*, **31**, 4498 (1998)
176. T.Lee, A.J.McHugh. *Macromolecules*, **34**, 9080 (2001)
177. L.J.Markoski, J.S.Moore, I.Sendjarevic, A.J.McHugh. *Macromolecules*, **34**, 2695 (2001)
178. S.B.Kharchenko, R.M.Kannan. *Macromolecules*, **36**, 407 (2003)
179. C.M.Nunez, B.S.Chiou, A.L.Andrady, S.A.Khan. *Macromolecules*, **33**, 1720 (2000)
180. J.Roovers. *Polymer*, **26**, 1091 (1985)
181. G.S.Grest, L.J.Fetters, J.S.Huang, D.Richter. *Adv. Chem. Phys.*, **94**, 67 (1996)
182. K.L.Ngai, D.J.Plazek. *Rubber Chem. Technol.*, **68**, 376 (1995)
183. Jabbarzadeh, J.D.Atkinson, R.I.Tanner. *Macromolecules*, **36**, 5020 (2003)
184. H.M.Laun, H.Schuch. *J. Rheol.*, **33**, 119 (1989)
185. H.M.Münstedt, S.Kurzbeck, L.Egersdofer. *Rheol. Acta*, **37**, 21 (1998)
186. L.Xue, U.S.Agarwal, P.J.Lemstra. *Macromolecules*, **38**, 8825 (2005)
187. X.Ye, T.Sridhar. *Macromolecules*, **34**, 8270 (2001)
188. T.Trzebiatkowski, H.Wilski. *Rheol. Acta*, **24**, 582 (1985)
189. A.Malmberg, Gabriel, T.Steffl, H.Münstedt, B.Löfgren. *Macromolecules*, **35**, 1038 (2002)
190. C.D.Han, C.Villamizar. *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1847 (1978)
191. M.H.Wagner, H.Bastian, P.Hachmann, J.Meissner, S.Kurzbeck, H.Münstedt, F.Langouche. *Rheol. Acta*, **39**, 97 (2000)
192. H.Münstedt, H.M.Laun. *Rheol. Acta*, **18**, 492 (1979)
193. M.Sugimoto, Y.Suzuki, K.Hyun, K.H.Ahn, T.Ushioda, A.Nishioka, T.Taniguchi, K.Koyama. *Rheol. Acta*, **45**, (2006) (in the press)
194. Z.Ye, S.Zhu. *Macromolecules*, **36**, 2194 (2003)
195. D.S.Thompson, L.J.Markoski, J.S.Moore, I.Sendjarevic, A.Lee, A.J.McHugh. *Macromolecules*, **33**, 6412 (2000)
196. T.Lee, A.J.McHugh. *Macromolecules*, **34**, 7127 (2001)
197. H.Watanabe, Y.Matsumiya, S.Ishida, T.Takigawa, T.Yamamoto, D.Vlassopoulos, J.Roovers. *Macromolecules*, **38**, 7404 (2005)
198. D.Vlassopoulos, M.Pitsikalis, N.Hadjichristidis. *Macromolecules*, **33**, 9740 (2000)
199. A.L.Frischknecht, S.T.Milner, A.Pryke, R.N.Young, R.Hawkins, T.C.B.McLeish. *Macromolecules*, **35**, 4801 (2002)
200. R.C.Ball, T.C.B.McLeish. *Macromolecules*, **22**, 1911 (1989)
201. G.Bishko, T.C.B.McLeish, O.G.Harlen. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2352 (1997)
202. D.J.Read, T.C.B.McLeish. *Macromolecules*, **34**, 1928 (2001)
203. R.J.Blackwell, O.G.Harlen, T.C.B.McLeish. *Macromolecules*, **34**, 2579 (2001)
204. N.Ch.Karayiannis, V.G.Mavrantzas. *Macromolecules*, **38**, 8583 (2005)
205. J.H.Lee, L.J.Fetters, L.A.Archer. *Macromolecules*, **38**, 10763 (2005)
206. M.Kapnistos, D.Vlassopoulos, J.Roovers, L.G.Leal. *Macromolecules*, **38**, 7852 (2005)
207. T.C.B.McLeish. *Europhys. Lett., Part B*, **6**, 511 (1988)
208. R.G.Larson. *Macromolecules*, **34**, 4556 (2001)
209. S.J.Park, S.Shanbhag, R.G.Larson. *Rheol. Acta*, **44**, 319 (2005)
210. A.L.Frischknecht, S.T.Milner. *Macromolecules*, **33**, 9764 (2000)
211. N.Clarke, F.R.Colley, S.A.Collins, L.R.Hutchings, R.L.Thompson. *Macromolecules*, **39**, 1290 (2006)
212. J.C.Majesté, C.Carrot, P.Stanescu. *Rheol. Acta*, **42**, 432 (2003)
213. A.Schausberger, G.Schindlauer, H.Janeschitz-Kriegl. *Rheol. Acta*, **24**, 220 (1985)
214. S.T.Milner, T.C.B.McLeish. *Macromolecules*, **31**, 7479 (1998)
215. M.T.Islam, Juliani, L.A.Archer, S.K.Varshney. *Macromolecules*, **34**, 6438 (2001)
216. J.Roovers, P.M.Toporowski. *Macromolecules*, **20**, 2300 (1987)
217. S.Houli, H.Iatrou, N.Hadjichristidis, D.Vlassopoulos. *Macromolecules*, **35**, 6592 (2002)
218. D.R.Daniels, T.C.B.McLeish, B.J.Crosby, R.N.Young, C.M.Fernyough. *Macromolecules*, **34**, 7025 (2001)
219. J.R.Dorgan, D.M.Knauss, H.A.Al-Muallem, T.Huang, D.Vlassopoulos. *Macromolecules*, **36**, 380 (2003)
220. I.Sendjarevic, A.J.McHugh, L.J.Markoski, J.S.Moore. *J. Rheol.*, **45**, 1245 (2001)
221. C.A.García-Franco, S.Srinivas, D.J.Lohse, P.Brant. *Macromolecules*, **34**, 3115 (2001)
222. F.Chambon, H.H.Winter. *Polym. Bull.*, **13**, 499 (1985)
223. F.Chambon, H.Winter. *J. Rheol.*, **31**, 683 (1987)
224. M.Baumgaertel, H.H.Winter. *Rheol. Acta*, **28**, 511 (1989)
225. H.H.Winter. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **75**, 104 (1987)
226. M.Muthukumar. *J. Chem. Phys.*, **83**, 3161 (1985)
227. P.Tordjeman, C.Fargette, P.Mutin. *J. Rheol.*, **45**, 995 (2001)
228. M.Rubinstein, R.Colby, J.Gillmor. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **30**, 81 (1989)
229. D.Adolf, J.Martin. *Macromolecules*, **23**, 3700 (1990)
230. C.Degoulet, T.Nicolai, D.Durand, J.P.Busnel. *Macromolecules*, **28**, 6819 (1995)
231. S.Kunamaneni, D.M.A.Buzza, E.De Luca, R.W.Richards. *Macromolecules*, **37**, 9295 (2004)
232. T.S.Chow. *Macromol. Theory Simul.*, **7**, 257 (1998)
233. T.Nicolai, H.Randrianantoandro, F.Prochazka, D.Durand. *Macromolecules*, **30**, 5897 (1997)
234. M.Adam, D.Lairez, M.Karpasas, M.Gottlieb. *Macromolecules*, **30**, 5920 (1997)
235. J.Lange, M.Johansson, C.T.Kelly, P.J.Halley. *Polymer*, **40**, 5699 (1999)
236. T.Tixier, Ph.Tordjeman. *Polymer*, **44**, 6937 (2003)
237. Ю.И.Матвеев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **45**, 841 (2003)
238. A.B.Rodd, J.Cooper-White, D.E.Dunstan, D.V.Boger. *Polymer*, **42**, 185 (2001)
239. Y.Zhao, Y.Yang, C.Wu. *Macromolecules*, **36**, 855 (2003)
240. H.H.Winter, M.Mours. *Adv. Polym. Sci.*, **134**, 167 (1997)
241. P.Müller. *J. Phys. A*, **36**, 10443 (2003)
242. P.-J.de Gennes. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. B*, **286**, 131 (1978)
243. J.P.Eloukdou, M.Feve, J.F.Gerard, D.Harran, J.P.Pascual. *Macromolecules*, **29**, 6907 (1996)
244. L.Matějka. *Polym. Bull.*, **26**, 109 (1991)
245. J.E.Marin, D.Adolf, J.P.Wilcoxon. *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2620 (1988)
246. D.Adolf, J.E.Martin. *Macromolecules*, **24**, 6721 (1991)
247. F.Devreux, J.P.Boilot, F.Chaput, L.Malier, M.A.V.Axelos. *Phys. Rev. E*, **47**, 2689 (1993)
248. M.A.V.Axelos, M.Kolb. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 1457 (1990)
249. T.Matsumoto, M.Masahiro, T.Masuda. *Macromolecules*, **25**, 5430 (1992)
250. F.Chambon, Z.S.Petrovic, W.J.MacKnight, H.H.Winter. *Macromolecules*, **19**, 2146 (1986)
251. F.Prochazka, T.Nicolai, D.Durand. *Macromolecules*, **29**, 2260 (1996)
252. J.M.Yu, Ph.Dubois, Ph.Teyssié, R.Jérôme, S.Blacher, F.Brouers, G.L'Homme. *Macromolecules*, **29**, 5384 (1996)
253. Y.Zhao, Y.Cao, Y.Yang, C.Wu. *Macromolecules*, **36**, 855 (2003)
254. C.Michon, G.Cuvelier, B.Launay. *Rheol. Acta*, **32**, 94 (1993)
255. T.Furukawa, K.Ishizu. *Macromolecules*, **38**, 2911 (2005)
256. Y.G.Lin, D.T.Mallin, C.W.Chien, H.H.Winter. *Macromolecules*, **24**, 850 (1991)
257. P.Ourdouillie, P.Chaumont, F.Mechin, M.Dumon, D.Durand, T.Nicolai. *Macromolecules*, **34**, 4109 (2001)
258. V.Lesturgeon, T.Nicolai, D.Durand. *Eur. Phys. J., B*, **12**, 71 (1999)
259. V.Lesturgeon, T.Nicolai, D.Durand. *Eur. Phys. J., B*, **12**, 83 (1999)
260. Г.М.Бартенев, А.Г.Бартенева. *Релаксационные свойства полимеров*. Химия, Москва, 1992
261. А.Я.Малкин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. С*, **44**, 1720 (2002)
262. H.H.Winter. *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, **68**, 225 (1997)
263. В.А.Дубовицкий, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **47**, 121 (2005)
264. M.Baumgaertel, A.Schausberger, H.H.Winter. *Rheol. Acta*, **29**, 400 (1990)
265. M.Baumgaertel, H.H.Winter. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **44**, 15 (1992)
266. S.G.Hatzikiriakos, M.Kapnistos, D.Vlassopoulos, C.Chevillard, H.H.Winter, J.Roovers. *Rheol. Acta*, **39**, 38 (2000)
267. J.Honerkamp, J.Weese. *Rheol. Acta*, **32**, 6 (1993)

268. В.А.Дубовицкий, В.И.Иржак. *Докл. АН*, **408**, (2006) (в печати)
269. D.R.Daniels, T.C.B.McLeish, R.Kant, B.J.Crosby, R.N.Young, A.Pryke, J.Allgaier, D.J.Groves, R.J.Hawkins. *Rheol. Acta*, **40**, 403 (2001)
270. J.Mijović, M.Sun, S.Pejanović, J.W.Mays. *Macromolecules*, **36**, 7640 (2003)
271. S.Kuchanov, H.Slot, A.Stroeks. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 563 (2004)
272. C.Cameron, A.H.Fawcett, C.Hetherington, R.A.W.Mee, F.V.McBride. *J. Chem. Phys.*, **108**, 8235 (1998)

TOPOLOGICAL STRUCTURE AND RELAXATION PROPERTIES OF BRANCHED POLYMERS

V.I.Irzhak

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(496)515–3244

The topological structures of branched polymers including chains with rare or pronounced branching, star-like, H- and pom–pom-polymers, dendrimers, and comb-like, hyperbranched and critically branched polymers are characterised. Experimental data on their rheological and relaxation properties are analysed. Theoretical approaches to the description of the relaxation spectra of branched polymers are outlined.

Bibliography — 272 references.

Received 22nd May 2006