

УДК 541.64:539.199:532.72

О ДИФФУЗИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ

Будтов В. И.

Рассмотрены различные молекулярные модели диффузионного движения макромолекул в вязкой и вязкоупругой средах. Основным типом движения цепной макромолекулы в вязкоупругой среде является одномерное движение небольшими участками цепи: модели «скольжения» и кооперативного движения. Вводится понятие о диффузионном сегменте цепи b , характеризующем расстояние между движущимися по цепи возвышениями структуры. В условиях, когда L (длина цепи) $< b$, $D \sim M^{-1}$, при $L > b$ $D \sim M^{-2}$. Рассмотрен также вклад в диффузионную подвижность концевых элементов макромолекул. Проведено сравнение как с данными, полученными с помощью ЭВМ, так и с данными, полученными методами ЯМР или «меченых» атомов. Показано хорошее количественное соответствие между теоретическими и экспериментальными результатами для полидиметилсилооксана, позволяющее определить основные молекулярные параметры, а также влияние ММ матрицы. Для ПЭ, полиокситилены, полимизопрена, бутил-стирольного каучука определены основные параметры диффузии макромолекул в расплаве.

Исследование подвижности макромолекул в растворах и расплавах полимеров является одной из важнейших задач физико-химии полимеров. Эта проблема уже много лет привлекает к себе внимание как исследователей-теоретиков, так и исследователей-экспериментаторов. Существует много методов изучения мелкомасштабного движения цепных молекул в растворах и расплавах полимеров. Диффузионная подвижность всей макромолекулы изучена значительно хуже. Если в области разбавленных растворов полимеров существует значительное число экспериментальных результатов [1], то в области умеренных концентраций и расплавов имеются только единичные экспериментальные работы. Аналогичная ситуация сложилась и в области теории диффузионной подвижности. Существуют хорошо разработанные методы расчета мелкомасштабной подвижности (как аналитические, так и с использованием ЭВМ [2]). Кроме того, построена теория подвижности макромолекул в разбавленных растворах [1]. Однако в области концентрированных растворов и расплавов молекулярные представления и расчеты менее обоснованы. Существующая уже давно концепция «флюктуационной сетки захлестов» находится в резком противоречии с экспериментальными данными [3].

В последние годы в работах Де Женна и Эдвортса [4, 5] были предложены новые модели диффузионной подвижности макромолекул в концентрированных растворах и расплавах полимеров. Однако полученные в этих работах соотношения не описывают экспериментальные закономерности.

В данной работе анализируются эти модели, проводятся дополнительные расчеты с введением понятия о диффузионном сегменте, полученные результаты сопоставляются с экспериментальными закономерностями.

Анализ теоретических соотношений. Основу всех молекулярных моделей диффузии цепных молекул составляет модель «субцепей» Каргина — Слонимского — Рауза [1]. Характерными параметрами этой модели являются число «субцепей» N , величина субцепи a , коэффициент трения субцепи ζ . Окружающая среда рассматривается как непрерывная вязкая среда. Движение такой достаточно высокомолекулярной цепи описывается с помощью большого числа колебаний («нормальные» колебания) цепи. Характерное время релаксации k -го нормального колебания дается в

виде [6]

$$\tau_k = \frac{N^2 a^2 \zeta}{6kT\pi^2} \frac{1}{k^2} (k=1 \dots N), \quad (1)$$

а коэффициент диффузии макромолекулы D_R описывается соотношением

$$D_R = kT/N\zeta \quad (2)$$

Между D_R и τ_1 справедливо соотношение $D_R\tau_1 = Na^2/6\pi^2 = R^2/\pi^2$, где R^2 – квадрат радиуса инерции. Поскольку рассматривается движение изолированной цепи и окружающая среда является вязкой, $\zeta = 3\eta_0 a$. Для диффузионного смещения x молекул среды справедливо соотношение

$$\langle x^2 \rangle = 2D_0 t, \quad (3)$$

где D_0 – коэффициент диффузии молекул среды (растворителя), η_0 – вязкость растворителя, t – время.

Рассмотрим возможные виды молекулярного движения в расплаве высокомолекулярных цепей. Выделим макромолекулу, диффузионную подвижность которой будем исследовать. Окружающая выбранную макромолекулу среда состоит из участков цепных макромолекул. Характерной особенностью движения участков изолированной цепи является то, что их диффузионное смещение описывается выражением [4]¹

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2a}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{kT}{\zeta}} \cdot \sqrt{t}, \quad t < \tau \quad (4)$$

Таким образом, отношение $\langle x^2 \rangle/t$ не является величиной постоянной, а с ростом t стремится к нулю, что обусловлено вязкоупругостью среды. Подобный закон смещения – $\langle x^2 \rangle \sim \sqrt{t}$, а не t (сравни с уравнением (3)) – определяется упругой связью участка цепи с окружающими его элементами этой же цепи.

Экспериментальным подтверждением того, что $\langle x^2 \rangle \sim t$, является выполнение законов макроскопической гидродинамики при наличии обратной пропорциональности между D и вязкостью среды. Когда $\langle x^2 \rangle \sim \sqrt{t}$, эта закономерность нарушается. На рис. 1 приведены данные по зависимости $D\eta$ от M для ПЭ, полидиметилсилоксана (ПДМС) и ПЭО, взятые из работ [7–9]. Видно, что нарушение законов макроскопической гидродинамики (проявление вязкоупругости среды) наблюдается уже при $M=300–1000$.

Такое коренное изменение подвижности элементов среды приводит к тому, что наблюдавшееся для разбавленных растворов смещение выделенной макромолекулы за счет обмена местами с молекулами растворителя для расплавов неосуществимо. Это означает, что возможные типы диффузионного движения являются одномерными, а о самом движении макромолекулы мы можем говорить как о движении, ограниченном в перпендикулярном к цепи направлении, или как о «стесненном» движении. Обычно при наглядной интерпретации для такого вида молекулярного движения говорят о «сетке зацеплений». Эти представления используют понятие о том, что вдоль контурной длины существуют участки (и расстояния между ними), где наблюдается некоторое специфическое взаимодействие, т. е. фактически рассматривается неоднородная с точки зрения подвижности макромолекулярная цепь. Расстояние между узлами ξ определяется структурой цепи, концентрацией и т. д. В то же время для рас-

¹ Для смещения мономерного звена в расплаве наблюдается еще более медленное движение: $x^2 \sim t^{0.25}$. Здесь рассматривается масштаб времени, характерный для сегментального движения цепей.

плавов величина ξ равна длине статистического сегмента A [4, 10]. Следовательно, необходимо говорить об однородной цепи со специфическим («стесненным») видом движения.

Возможное диффузионное движение макромолекулы будет осуществляться двояким образом: 1) специфические движения выделенной макромолекулы, которые затрагивают только «локальные» изменения конформаций окружающей среды, т. е. движение мелкими участками, сегментами («петли» и другие «дефекты» цепи (модель «скольжения») [4, 10]); 2) специфическое движение окружающей вязкоупругой среды, по которой распространяются колебания. Подобное диффузионное смещение условно можно назвать кооперативным [5]. В данной работе мы не будем подробно рассматривать эти модели, укажем только, что для «кооперативного» типа движения (бесконечно большая длина молекул матрицы) было получено выражение [5]

$$D_a = \frac{kT}{N_\mu \tau_1}, \quad (5)$$

где $\mu = a\varepsilon$, ε — модуль среды. Учет конечности молекул среды [10] приводит к соотношению

$$D_k = \frac{2}{N_2} D_a, \quad (6)$$

где N_2 — число субцепей в макромолекуле матрицы.

Для одномерного движения цепи за счет движения «дефектов», концентрация которых равна ρ , получено [4, 10]

$$D = \frac{kT}{N_\xi} a\rho \frac{\langle Q^2 \rangle}{L^2}, \quad (7)$$

где $Q = \sum l_i$, l — вектор длины «петли» («дефекта»), направление которой совпадает с направлением касательной вдоль цепи. Де Женн рассмотрел цепь, контурная длина которой значительно больше расстояния между «дефектами» b , и получил, что $\langle Q^2 \rangle \sim N_1$. Тогда коэффициент диффузии

$$D_{\text{дж}} = \frac{kT}{N_1 \xi} \cdot \frac{\rho l^2}{N_1 b} \sim \frac{1}{N_1^2} \quad (7a)$$

В то же время для короткой цепи, контурная длина которой сравнима с b , величина $\langle Q^2 \rangle$ непропорциональна N_1 . Расчет значения $\langle Q^2 \rangle$ можно провести так же, как и расчет средних размеров цепей [1]. Введем вместо векторов l векторы b так, чтобы векторы b образовали сплошную цепь:

$$Q = \frac{l}{b} \cdot B \quad \text{и}$$

$$D = \frac{kT}{N_1 \xi} \cdot \frac{a\rho l^2}{b^2} \cdot \frac{\langle B^2 \rangle}{L^2} \quad (8)$$

Поскольку векторы b , направлены по касательной к цепи, вводя понятие о средней величине b , мы можем сказать, что b — это сегмент цепи, который проявляется в диффузионном движении макромолекулы в расплаве. Тогда для $\langle B^2 \rangle$ получим

$$\langle B^2 \rangle = Lb - \frac{b^2}{2} (1 - e^{-\frac{2L}{b}}) \quad (9)$$

Окончательно для коэффициента диффузии такой цепи справедливо соотношение²

² Можно показать, что функционально близкое значение параметра $\langle Q^2 \rangle / L^2$ уравнения (7) можно получить, рассматривая движение конца цепи по случайной траектории (по пути персистентной цепи с персистентной длиной $b/2$). Тогда вместо последнего множителя в соотношении (10) будем иметь $b/2L(1-e^{-2L/b})$, что дает практически такую же зависимость D от L , как и уравнение (10). В этих условиях величина b характеризует «изогнутость» траектории движения конца цепи.

$$D_B = \frac{kT}{N_1 \zeta} \cdot \frac{\rho a l^2}{b^2} \cdot \frac{L b^2 - \frac{b^2}{2} (1 - e^{-\frac{2L}{b}})}{L^2} \quad (10)$$

При $L \gg b$ получаем результат Де Женна (уравнение (7а)), при $L < b$ соотношение для D напоминает формулу Рауза (уравнение (2)).

Величина отношения $\langle B^2 \rangle / L^2$ имеет смысл усредненного квадрата элементарного смещения цепи. Действительно, при $L < b$ $\langle B^2 \rangle / N^2 = a^2$, при $L > b$ $\langle B^2 \rangle / N^2 \approx ab/N$.

Соотношение (9) для $\langle B^2 \rangle$ может быть заменено достаточно простым выражением при $L/b < 3$

$$L^2 = \langle B^2 \rangle (1 + L/3b)^2 \quad (9a)$$

Тогда соотношение (10) для D_B будет иметь вид

$$D_B = D_R \frac{\rho a l^2}{b^2} \frac{1}{(1 + L/3b)^2} \quad (10a)$$

Физический смысл полученных выражений заключается в следующем. Когда цепочка мала ($L \sim b$), в ней имеется только один дефект, он проходит цепь в одном направлении ($B \sim N$). Когда цепь велика ($L > b$), дефектов много, направления их движения некоррелированы, суммарная эффективность смещения меньше и $B \sim \sqrt{N}$.

Хотелось бы отметить, что в этой модели имеются два сегмента: статистический A и диффузионный b . Последний характеризует среднее в пространстве цепи расстояние между возмущениями структуры цепи, активными в диффузионном процессе. Естественно, что величина b определяется структурой цепи и возможностью реализации в заданных условиях диффузионной подвижности цепи. Однако если цепь движется в набухшем геле (сетке), то величина b может определяться не только собственно структурой цепи, но и расстоянием между узлами сетки, так как наличие узла, естественно, нарушает корреляцию движения возмущений структуры цепи.

Окончательно получаем, что в расплаве полимера цепная молекула может испытывать диффузионное смещение как в результате движения «петель», движения концов макромолекул, окружающих выбранную, так и в результате кооперативного движения матрицы. Таким образом, суммарный коэффициент диффузии равен

$$D = D_R \left\{ \frac{\rho a l^2 \langle B^2 \rangle}{b^2} + \frac{2}{N_2} + \frac{\zeta}{\mu \tau_1} \right\} \quad (11)$$

Интересно сопоставить относительный вклад каждого слагаемого в скобках выражения (11). При $L \sim b$ первое слагаемое принимает вид $\rho a l^2 / b^2$ (величина в обычных условиях для достаточно гибкой цепи меньше единицы, но незначительно ($\frac{\rho a l^2}{b^2} \approx \frac{a^2 l^2}{b^4} < 1$)). При $L > b$ первое слагаемое равно $\rho l^2 / b N_1$, что будет уже значительно меньше единицы и сопоставимо по величине со вторым слагаемым $2/N_2$ (если $N_1 \sim N_2$). Третье слагаемое (кооперативный тип движения) значительно меньше двух первых, так как $\zeta / \mu \tau_1 \sim 1/N_1^2$. Поэтому в обычных ситуациях ($N_2 \neq \infty$, $\rho \neq 0$) третьим слагаемым можно пренебречь. Таким образом, с экспериментальными данными удобно сопоставлять соотношение для D

$$D = \frac{D_a M_a}{M} \left[\frac{2 M_a}{M_2} + \beta \cdot \frac{\langle B^2 \rangle}{L^2} \right], \quad (12)$$

где D_a , M_a — коэффициент диффузии и молекулярная масса сегмента цепи соответственно, $\beta = \frac{\rho a l^2}{b^2}$.

Рассматривая зависимость D от объемной концентрации полимера ϕ , мы должны учесть тот факт, что в разбавленных растворах необходимо учитывать внутримолекулярное гидродинамическое взаимодействие между элементами цепи. С ростом концентрации законы макроскопической гидродинамики нарушаются (уравнение (3)) и гидродинамическое взаимодействие исчезает при $\phi=\phi_1$ [11, 12]. В области умеренных и больших концентраций ($\phi_1 < \phi \leq 1$) окружение выделенной макромолекулы состоит из $(1-\phi)$ молекул растворителя и ϕ сегментов окружающих макромолекул. Однако для построения теории диффузионной подвижности в этой области концентрации необходимо учитывать вязкоупругое поведение сегментов цепи и связанных с ними молекул растворителя. Существенным является учет также и концентрационной зависимости коэффициента трения сегмента $\zeta(\phi)$ [13, 14]. Здесь мы не будем более подробно анализировать концентрационную зависимость $D(\phi)$.

Диффузия в смесях полидиметилоксана. Чтобы оценить вклад первого и второго слагаемого в соотношении (12), необходимо рассмотреть данные по самодиффузии цепных макромолекул в матрице с переменной молекулярной массой M_2 . На рис. 2 приведены зависимости D от M_2 [8] для расплавов ПДМС. Видно, что при достаточно больших M_2 величина D не зависит от M_2 . Обозначим эти значения $D_\infty = D$ ($M_2 \rightarrow \infty$). Для D_∞ ПДМС можно получить эмпирическое соотношение

$$D_\infty = K_1 M_1^{-1.5}, \quad (13)$$

где k_i — численные коэффициенты в этой и других формулах.

С другой стороны, возьмем в качестве матрицы среду с $M=746$. Коэффициент диффузии в ней обозначим D_1 . Для него выполняется соотношение

$$D_1 = k_2 M_1^{-1}, \quad (14)$$

а для коэффициента диффузии полимера в матрице той же самой молекулярной массой D_M выполняется соотношение

$$D_M = k_3 M_1^{-1.7} \quad (15)$$

Выражения (14) и (15) позволяют полностью рассчитать все параметры цепной молекулы, определяющие ее диффузию. Действительно, для значений D_∞ из уравнения (12) можно получить

$$D_\infty \cdot M = D_a M_a \beta \cdot \frac{\langle B^2 \rangle}{L^2} \quad (16)$$

Последний сомножитель этого соотношения зависит от величины M : от M^0 до M^{-1} . На рис. 3 приведена зависимость $D_\infty \cdot M$ от M , а также на основании уравнения (9) построена зависимость $\langle B^2 \rangle / L^2$ от L/b . Видно удивительно хорошее совпадение полученных в работе [8] данных с теоретическими результатами. При этом величина ММ «диффузионного» сегмента $M_b = 20 \cdot 10^3$, а величина $D_a M_a \cdot \frac{\rho a l^2}{b^2} = 4 \cdot 10^{-4}$. Зависимость D_1 от $M(M^{-1})$

свидетельствует о том, что второе слагаемое в уравнении (12) при данном значении M_2 мало по сравнению с первым. Тогда, если $\beta \frac{\langle B^2 \rangle}{L^2} < \frac{2}{N_2}$,

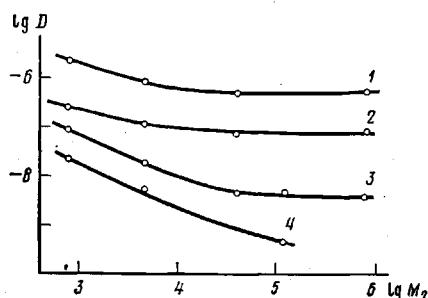


Рис. 2. Зависимость D от M_2 для расплавов ПДМС с $M_1 \cdot 10^{-3} = 0,746$ (1), 4 (2), 40 (3) и 115 (4)

то

$$D_1 = \frac{2M_a^2}{M_1 M_2} \cdot D_a \quad (17)$$

Сопоставление с экспериментальными данными позволяет определить величину $D_a M_a^2$. Она равна 0,71. Статистический сегмент ПДМС имеет значение $M_a \approx 500$, что дает $D_a \approx 3 \cdot 10^{-6}$ см²/с³. Тогда значение $\beta \approx 0,3$, что тоже является разумной величиной, а N вычисляется по соотношению $N = M/500$.

Таким образом, проведенное сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными для ПДМС показало, что определяю-

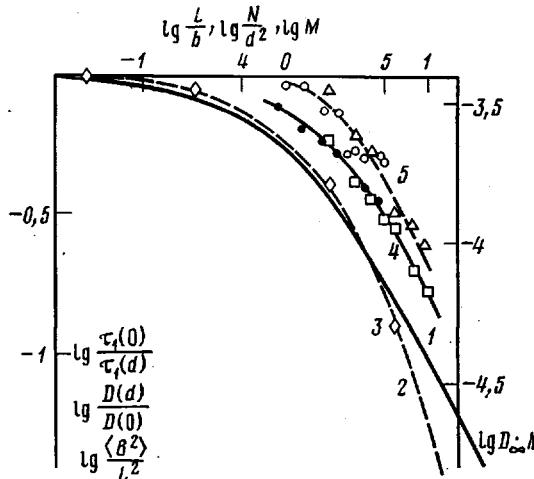


Рис. 3. Зависимость $\lg (\langle B^2 \rangle / L^2)$ от $\lg (L/b)$ (1, 2), $\lg D_\infty \cdot M$ от $\lg M$ для ПДМС (3); $\lg (D(d)/D(0))$ (4) и $\lg (\tau(0)/\tau(d))$ (5) от $\lg (N/d^2)$ по данным моделирования на ЭВМ. Кривая 2 получена по приближенному соотношению

щими параметрами диффузионного процесса являются $D_a \approx 3 \cdot 10^{-6}$ см²/с — коэффициент диффузии сегмента, величина «диффузионного» сегмента $M_b = 20000$, характеризующего расстояние между «дефектами», величина $\beta \approx 0,3$, характеризующая плотность «дефектов» в цепи.

Самодиффузия цепных макромолекул. Рассмотрим самодиффузию макромолекул в расплаве. Используя соотношение (12), можно получить удобную для анализа формулу для коэффициента самодиффузии D_c

$$M^2 D_c = 2 D_a M_a^2 \left[1 + \beta_1 \cdot \frac{B^2}{L b} \right],$$

где $\beta_1 = \beta \cdot \frac{M_b}{M_a}$. При этом сомножитель в скобках зависит только от β_1 и

L/b . При $L < b$ он равен $\beta_1 \cdot \frac{L}{b}$ (эта величина меньше β_1); при $L > b$ он равен β_1 . На рис. 4 приведены зависимости $\lg \left[1 + \beta_1 \cdot \frac{\langle L^2 \rangle}{L b} \right]$ от $\lg \frac{L}{b}$. Видно, что при малых и при больших значениях L/b этот сомножитель в соотношении не зависит от M , т. е. $D_c \sim M^{-2}$. В области значений отношений $L/b = 0,01 - 10$ наблюдается зависимость его от L .

³ Прямое определение коэффициента самодиффузии при $M=746$ дает значение $2,2 \cdot 10^{-6}$ см²/с, что близко к полученной нами величине D_a .

Используя выражение (9а), можно получить для D_c следующую формулу:

$$M^2 D_c = 2 D_a M_a^2 \left[1 + \frac{\beta \cdot \frac{L}{b}}{\left(1 + \frac{L}{3b} \right)^2} \right]$$

На рис. 4 штриховой линией показана область, где приближение соотношение отличается от точного уравнения (17).

В первом приближении зависимость $D_c M^2$ от L/b можно описать соотношением

$$\lg \left[1 + \beta_1 \cdot \frac{\langle B^2 \rangle}{Lb} \right] = p + \kappa \lg L,$$

где p, κ — численные коэффициенты, являющиеся функцией β_1 . Например, для κ имеем

$$\kappa = 0,16 + 0,3 \lg \beta_1$$

На рис. 5 приведены зависимости $M^2 D_c$ от M для расплавов, исследованных в работах [9, 15, 16]. Видно, что в экспериментально изученном

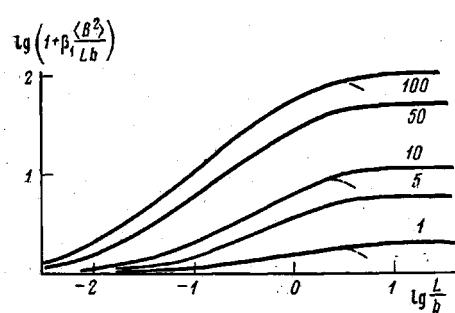


Рис. 4

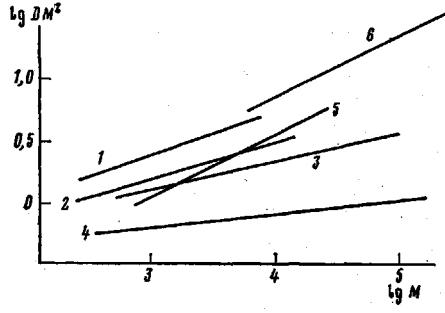


Рис. 5

Рис. 4. Зависимости $\lg \left(1 + \beta_1 \cdot \frac{\langle B^2 \rangle}{Lb} \right)$ от $\lg \frac{L}{b}$, рассчитанные по уравнениям (9)

и (9а) (штриховые линии). Числа у кривых — значения β

Рис. 5. Зависимость $\lg D_c M^2$ от $\lg M$ для расплавов ПЭ (1), ПДМС (2, 3), ПЭО (4), ПИ (5) и БСК (6)

интервале M эти зависимости выражаются прямыми (в двойном логарифмическом масштабе)

$$\lg M^2 D_c = \lg \frac{2 D_a M_a^2}{M_b} + \kappa_2 \lg M$$

Экспериментально определенные значения $\kappa_2 = 0,3 - 0,36; 0,34; 0,1; 0,69; 0,5$ для ПДМС, ПЭ, ПЭО, полизопрена (ПИ) и бутилстирольного каучука (БСК) соответственно. Поскольку обсуждаемые экспериментальные данные получены в ограниченном интервале M , мы не можем точно определить M_b , т. е. соответствие между M и L/b .

Модельный эксперимент на ЭВМ. В работе [17] был проведен на ЭВМ эксперимент по диффузии цепной молекулы в матрице с неподвижными элементами, которые диффундирующую цепь не может пересекать. Расстояние между такими препятствиями обозначим через d . Поскольку концентрация указанных элементов матрицы невелика, формально эту ситуацию можно описать предложенными соотношениями. Действительно, выражение (12) получено для концентрации элементов матрицы, пересечение которых запрещено, равной единице. Однако в нашем случае эти элементы матрицы подвижные. Как нам представляется, подвижные препятствия можно заменить неподвижными, но удаленными от диффундирующей цепи на определенное расстояние. Наличие «неподвижных» препят-

ствий, естественно, приводит к ослаблению корреляции между направлениями векторов b .

На рис. 3 приведена зависимость $D(d)/D(0)$ от N/d^2 . Видно, что эта зависимость выражается единой кривой для разных d . При этом по форме она аналогична кривой $\langle B^2 \rangle / L^2 = f(L/b)$. Из сопоставления указанных кривых мы получаем, что $ba = 2d^2$. Соотношение напоминает известную формулу для квадрата длины цепи, контурная длина которой равна b . Более того, величина $2d^2$ равна квадрату длины сегмента A_1 для цепи, элементы которой лежат под углом 90° , т. е. $la = A_1^2$. Совпадение зависимости $D(d)/D(0)$ от $\frac{N}{2d^2}$ с теоретической кривой свидетельствует о том, что $\beta_1 = 1$

для указанной модели. Следовательно, длина петли в такой имитации равна $la = 4d^2/a^2 = b^2$.

Эквивалентность величин b и d следует и при анализе времени релаксации. В соответствии с теорией «подвижных» препятствий как $D \cdot N$, так и τ/N^2 являются однозначной функцией L/b . Результаты, полученные для матрицы с «неподвижными» препятствиями, показывают (рис. 3), что отношение $\tau(d)/\tau(0)$ является функцией N/d^2 , но форма ее несколько отличается от зависимости величины $D(d)/D(0)$ от $\frac{N}{2d^2}$, кроме того, она

сдвинута на постоянный множитель, равный двум. Аналогичный вывод можно сделать и из анализа данных по зависимости $\langle x^2 \rangle \sim t$. Все это указывает на то, что в разных физических явлениях (диффузия, релаксация, смещение мономерного звена) соотношения между b и d будут различными.

Таким образом, проведенное сопоставление теоретических и экспериментальных данных показывает их хорошее соответствие друг другу. Следовательно, модель «скольжения», т. е. движения небольшими участками, справедлива для описания диффузионной подвижности цепных молекул в расплаве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рафиков С. С., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
2. Релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бартенева Г. М., Зеленева Ю. В. Л.: Химия, 1977.
3. Будтов В. П. Высокомолек. соед. Б., 1973, т. 15, № 1, с. 4.
4. De Gennes P. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 3, p. 573.
5. Edwards S., Grant J. J. Phys. A, 1973, v. 6, № 8, p. 1169.
6. Rouse P. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 5, p. 1272.
7. Безруков О. Ф., Будтов В. П., Николаев Б. П., Фоканов В. П. Вестник ЛГУ: 1972, № 16, с. 60.
8. Tanner J. Macromolecules 1971, v. 4, № 6, p. 749.
9. De McCall, Douglass D., Anderson E. J. Chem. Phys., 1959, v. 30, № 6, p. 771, p. 774.
10. De Gennes P. Macromolecules, 1976, v. 9, № 3, p. 587.
11. Wang F., Zimm B. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1974, v. 12, № 8, p. 1619.
12. Будтов В. П. В кн.: Материалы Всесоюзного совещания «Математические методы для исследования полимеров». Пущино, 1981.
13. Fujita H., Kishimoto A., Matsumoto K. Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, № 2, p. 425.
14. Будтов В. П. Высокомолек. соед. Б., 1975, т. 17, № 4, с. 339.
15. Бреслер С. Е., Захаров Р. М., Кириллов С. Е. Высокомолек. соед., 1962, т. 3, № 8, с. 1073.
16. Skewis J. Rubber Chem. and Technol. 1966, v. 39, № 2, p. 216.
17. Doi M. Polymer J. 1973, v. 5, № 2, p. 297.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
20.III.1984

ON DIFFUSIONAL MOBILITY OF CHAIN MOLECULES

Budtov V. P.

Summary

The various molecular models of diffusional motion of macromolecules in viscous and viscoelastic medium are described. The main type of motion in viscoelastic medium is the one-dimensional motion of short fragments of the chain: «slip» and cooperative motion models. The concept of the diffusional segment of the chain b is introduced characterizing the distance between disturbance of the structure moving along the chain. For $L < b$ (L is the length of the chain) $D \sim M^{-1}$, while for $L > b$ $D \sim M^{-2}$. The contribution of end fragments of macromolecules into diffusional mobility is discussed. The results are compared with the data of computer simulation and NMR and «labeled» atoms methods. The good coincidence of theoretical and experimental results is shown for polydimethylsiloxane permitting to determine the main molecular parameters. The effect of MM of the matrix is also shown. For PE, PEO, polypropylene and butyl-styrene rubber the main parameters of diffusion of macromolecules in the melt are found.