

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. Ю. К. Кокорин, В. Н. Покровский

**МЕХАНИЗМ СВЕРХМЕДЛЕННЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ
ПРОЦЕССОВ В НЕРАЗБАВЛЕННЫХ ЛИНЕЙНЫХ
ПОЛИМЕРАХ**

На основе модели гауссовых субцепей в одномолекулярном приближении исследована динамика отдельной субцепи в расплаве полимера с зацеплениями. Окружение макромолекулы схематизируется вязкоупругой средой. Установлены характерные времена и масштабы в системе. Объяснен механизм сверхмедленных релаксационных процессов, проявляющихся в различных явлениях (диффузия, вязкоупругость, оптическая анизотропия). Указана их связь с релаксацией напряжений в полимерном образце и зависимость от концентрации и ММ. Исследована роль концов макромолекулы. Проведено сопоставление с результатами подхода де Женна, Дои и Эдвардса. Показано, что анизотропия подвижности макромолекулы является следствием использованного уравнения движения.

Неразбавленные растворы, расплавы и смеси линейных полимеров, образованные длинными и перепутанными между собой макромолекулами, остаются по-прежнему предметом пристального внимания как теоретиков, так и экспериментаторов. Несмотря на определенные успехи [1–8], в структурной теории неразбавленных линейных полимеров до настоящего времени остается не выясненным ряд важных вопросов. Это относится, в частности, к объяснению механизма сверхмедленных релаксационных процессов, существование которых подтверждают эксперименты [8–10].

Обнаружение необычно больших времен релаксации не было неожиданностью. Еще четверть века назад в своей, ставшей уже классической, монографии [11] Ферри указывал на их наличие как в спитых, так и в неспитых системах, отмечая, что ни одна из существовавших в то время теорий не объясняла это явление.

Наибольшего успеха в описании физических свойств неразбавленных линейных полимеров в последние годы удалось достичь на пути использования одномолекулярного приближения, в рамках которого формулируется уравнение движения одной макромолекулы в окружении себе подобных и связанных с ними многочисленными зацеплениями. Здесь выделяются два подхода. В одном из них — трубочном [1–3] — влияние окружения на динамику макромолекулы схематизируется влиянием некоторой эффективной «трубки», в которую заключена полимерная цепь. Несмотря на определенный успех, этот подход не оправдал ожиданий.

Далее используется динамический подход [4], основанный на принципиально иных представлениях, а именно окружение макромолекулы схематизируется сплошной вязкоупругой средой с некоторым временем релаксации τ . Зацепления учитываются эффективно — с помощью параметров теории.

Первое теоретическое указание на сверхмедленные релаксационные процессы в неразбавленных монодисперсных полимерах находим именно в этом втором подходе [4]. На частотной зависимости модуля упругости $G'(\omega)$ эти процессы проявлялись при некоторых значениях параметров теории в виде плечеобразной «ступеньки» в конечной зоне (работа [4], рис. 1). Однако происхождение и природа этого выступа в работе [4] не обсуждались.

Вскоре низкочастотная «ступенька» на зависимости $G'(\omega)$ была обнаружена независимо от работы [4] для расплавов гидрогенированных полибутадиенов [9]. Целенаправленно поставленный Яновским с сотр. эксперимент [8] на расплавах 1,4-полибутадиенов подтвердил существование низкочастотного выступа на кривой $G'(\omega)$. Его происхождение объяснялось [8] на основе модели динамики макромолекулы [4] и связывалось с наличием в системе необычно медленных механизмов релаксации. И хотя при этом был явным образом указан вклад в динамический модуль каждого из релаксационных процессов, в том числе и сверхмедленного, механизм этих процессов на микроскопическом уровне тем не менее не был раскрыт.

Новые экспериментальные факты, обнаруженные [10] при изучении осциллирующего ДЛП в неразбавленных растворах линейных полимеров – экстремумы на частотной зависимости фазового угла и перегибы на частотной зависимости модуля динамооптического коэффициента – также удалось успешно объяснить [7] на основе подхода работы [4] наличием в системе сверхмедленных релаксационных процессов, однако, как и в работе [8], механизм этих процессов указан не был. Подход [4] оправдал себя при рассмотрении многих явлений – вязкоупругости [5], оптической анизотропии [7], диффузии [6], в которых проявляются сверхмедленные релаксационные процессы.

Ниже на основе подхода работы [4], использующего модель гауссовых субцепей, рассмотрено диффузионное движение отдельной субцепи, установлены характерные времена и масштабы в неразбавленной полимерной системе с зацеплениями. На микроуровне объясняется механизм сверхмедленных релаксационных процессов. Указана их связь с релаксацией напряжений в полимерном образце. Использование в работе терминологии трубочных моделей не должно вводить в заблуждение. Это делается с одной лишь целью – наглядно показать связь следствий рассмотренной модели динамики макромолекулы с трубочным подходом.

Динамика субцепи. Диффузия макромолекулы как целого в неразбавленной системе с большим числом N_e зацеплений, приходящихся на одну полимерную цепь, рассмотрена в работе [6], где было установлено наличие в системе характерного масштаба ξ (и соответствующего ему характерного времени), аналогичного по смыслу диаметру трубы, введому в работах [1–3]. Была установлена [6] также связь ξ со значением модуля упругости на плато G'_e . Исследуем теперь броуновское движение произвольной α -й частицы макромолекулы в покоящейся полимерной системе.

Уравнение динамики α -й бусинки – субцепи массы m – подробно обсуждалось ранее [4–7] и в рассматриваемом случае записывается в виде

$$m\ddot{r}_i^\alpha(t) = - \int_0^\infty B_{\alpha\beta}(s)\dot{r}_i^\beta(t-s)ds - \int_0^\infty G_{\alpha\beta}(s)\dot{r}_i^\beta(t-s)ds - 2T\mu A_{\alpha\beta}r_i^\beta(t) + \Phi_i^\alpha(t), \quad (1)$$

где $i=1, 2, 3; \alpha, \beta=0, 1, \dots, N$.

Здесь, в отличие от уравнения движения центра масс (уравнение (1) работы [6]), уже содержится член с «внутренней» вязкостью [7] – второй член справа. Действительно, диффузия α -й субцепи в терминах нормальных координат $r_i^\alpha = R_{\alpha\beta}r_i^\beta$ соответствует движению внутренней моды $\gamma=N\gg 1$, для которой в отличие от нулевой моды теорема Кунос [1] уже не работает. Понимаемые в обычном смысле силы внутренней вязкости (как силы, обусловленные потенциальными барьерами макромолекулы) для неразбавленных систем пренебрежимо малы по сравнению с силами, которые испытывает полимерная цепь при своем деформировании, будучи скрепленной с окружающими цепями, поэтому термин «внутренние» взят в кавычки.

Первый член справа описывает силы гидродинамического увлечения частицы. Конкретный вид ядер внешнего трения B и «внутренней» вязкости G указан ниже. A – матрица упругого парного взаимодействия час-

тиц вдоль цепи, Φ_i^α – случайная броуновская сила.

Для определения среднеквадратичного смещения

$$X_\alpha^2(t) = \langle [r_i^\alpha(t) - r_i^\alpha(0)]^2 \rangle = \int_0^t \int_0^t \langle \dot{r}_i^\alpha(s) \dot{r}_i^\alpha(u) \rangle ds du$$

перейдем к фурье-образам скоростей бусинок

$$X_\alpha^2(t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^t \int_0^t \int_{-\infty}^{\infty} \langle \dot{r}_i^\alpha(\omega) \dot{r}_i^\alpha(-\omega) \rangle e^{i\omega(s-u)} d\omega ds du$$

$$\dot{r}_i^\alpha(s) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \dot{r}_i^\alpha(\omega) e^{i\omega s} d\omega$$

Переходя теперь к нормальным координатам [4]

$$\langle \dot{r}_i^\alpha(\omega) \dot{r}_i^\alpha(-\omega) \rangle = 3R_{\alpha\gamma}R_{\alpha\gamma}\langle \dot{\rho}^\gamma \dot{\rho}^\gamma \rangle_\omega$$

и вычисляя на основе уравнения динамики (1) коррелятор

$$\langle \dot{\rho}^\gamma \dot{\rho}^\gamma \rangle_\omega = \frac{-i\omega T}{2T\mu\lambda_\gamma - m\omega^2 - i\omega B[\omega]} + \frac{i\omega T}{2T\mu\lambda_\gamma - m\omega^2 + i\omega B[-\omega]}$$

приходим к следующему выражению

$$X_\alpha^2(t) = \frac{6TR_{\alpha\gamma}R_{\alpha\gamma}}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1 - \cos \omega t}{\omega^2} \frac{\pm i\omega d\omega}{2T\mu\lambda_\gamma - m\omega^2 \pm B[\mp\omega]}, \quad (2)$$

где предполагается суммирование по номерам мод γ . Величина $B[\omega] = \beta[\omega] + \varphi[\omega]$ это сумма односторонних фурье-образов собственных значений ядер трения $B(s)$ и $G(s)$ в уравнении (1) соответственно

$$\beta(s) = 2\xi\delta(s) + \frac{\xi B}{\tau} e^{-s/\tau} \quad \text{для всех } \gamma$$

$$\varphi(s) = \begin{cases} 0 & \gamma=0 \\ \frac{\xi E}{\tau} e^{-s/\tau} & \gamma=1, 2, \dots, N \end{cases} \quad (3)$$

Здесь ξ – коэффициент трения субцепи; $\delta(s)$ – дельта-функция Дирака; τ – время релаксации, совпадающее с вычисленным [12] макроскопическим временем релаксации $\tau' = \eta/G_e'$, где η – вязкость; B – мера увеличения коэффициента трения бусинки за счет зацеплений; аналогично E – мера увеличения внутренней вязкости, обусловленная наличием зацеплений. Величина $\lambda_\gamma = 4 \sin^2 \frac{\gamma\pi}{2(N+1)}$ в формуле (2) – суть собственные

значения матрицы парного упругого взаимодействия частиц вдоль цепи [4]. Упругая постоянная записана в виде $2T\mu$, где T – температура, $\mu = 3N/2R^2$. Для рассматриваемого здесь случая неразбавленных систем считаем цепи идеальными, полагая среднеквадратичное расстояние между концами $R^2 = Nb^2$.

Выделим в выражении (2) смещение центра масс ($\gamma=0$), учитывая, что при этом $\varphi[\omega] = \varphi_0[\omega] = 0$. Пренебрегая инерцией бусинок и выполняя интегрирование, получаем

$$X_\alpha^2(\gamma=0) = \frac{6T\tau}{\zeta(N+1)(B+1)} \left[\frac{t}{\tau} + \frac{B}{B+1} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}(B+1)}) \right] = q^2(t) \quad (4)$$

Это выражение, как и следовало ожидать, совпадает с выражением для среднеквадратичного смещения центра масс макромолекулы $q^2(t)$ [6].

Для произвольных мод $\gamma \neq 0$ интегрирование в выражении (2) приводит к формуле

$$X_{\alpha^2}(t) = q^2(t) + \frac{6T\tau}{\zeta(N+1)} \sum_{\gamma=1}^N \frac{4\tau_\gamma^R}{\tau} [P_\gamma^+(1 - e^{-\frac{t}{2\tau_\gamma^+}}) - P_\gamma^-(1 - e^{-\frac{t}{2\tau_\gamma^-}})] \cos^2 \frac{(2\alpha+1)\gamma\pi}{2(N+1)} \quad (5)$$

$$P_\gamma^\pm = \frac{2\tau_\gamma^\pm - \tau}{2(\tau_\gamma^+ - \tau_\gamma^-)} \quad \begin{cases} 2\tau_\gamma^\pm = \tau \pm \sqrt{\tau^2 - 2\tau\tau_\gamma^R} \\ 2\tau_\gamma = \tau + 2\tau_\gamma^R(1+B+E) \end{cases} \quad (6)$$

Формула (5) показывает, что процесс диффузии субцепи, как и центра масс макромолекулы, носит релаксационный характер. Однако дополнительно к уже известному [6] характерному времени $t_e = \tau/(B+1)$, динамику субцепи определяют еще два набора времен релаксации τ_γ^\pm , задаваемые формулой (6); P_γ^\pm – соответствующие весовые функции, а $\tau_\gamma^R = \zeta/4T\mu\lambda_1 \approx \tau^*/\gamma^2$ – времена релаксации модели Рауза [13], для которой аналогичный расчет дает

$$X_{\alpha^2}^R(t) = \frac{6T\tau^*}{\zeta(N+1)} \left[\frac{t}{\tau^*} + \sum_{\gamma=1}^N \frac{4\tau_\gamma^R}{\tau^*} (1 - e^{-\frac{t}{2\tau_\gamma^R}}) \cos^2 \frac{(2\alpha+1)\gamma\pi}{2(N+1)} \right] \quad (7)$$

Первый член здесь соответствует смещению центра масс разовой цепи

$$q_R^2(t) = \frac{6T\tau^*}{\zeta(N+1)} \frac{t}{\tau^*} \quad (8)$$

Типичные зависимости среднеквадратичных смещений (4), (5), (7) и (8) от времени представлены на рис. 1. Символами у штриховых линий указаны релаксационные составляющие, соответствующие слагаемым в формулах (4) и (5). По осям координат указаны характерные времена в единицах t и масштабы – в единицах X^2 .

Все кривые, кроме q_R^2 и $X^2\left(\frac{t}{\tau^*}\right)$, имеют характерную S-образную

форму и, как и в случае центра масс [6], имеют три временные области существенно различного поведения

$$X_{\alpha^2}(t) = \frac{6T\tau^*}{\zeta(N+1)} \times \begin{cases} (N+1) \frac{t}{\tau^*} & 0 < t < \frac{\tau}{E} \end{cases} \quad (9a)$$

$$\begin{cases} 2\pi \left(\frac{B\chi}{1+B+E} \right)^{\frac{1}{2}} = \xi_B^2 & t_B = \frac{\tau}{E} < t < \tau \\ \frac{1}{1+B} \frac{t}{\tau^*} + \frac{2}{3}\pi^2 & \tau < t < \infty \end{cases} \quad (9b)$$

$$\begin{cases} \frac{t}{\tau^*} & 0 < t < \frac{\tau}{B} \\ \frac{2B\chi}{1+B} = \xi^2 & t_e = \frac{\tau}{B} < t < \tau \\ \frac{1}{1+B} \frac{t}{\tau^*} + \frac{2}{3}\pi^2 & \tau < t < \infty \end{cases} \quad (10a)$$

$$\begin{cases} \frac{t}{\tau^*} & 0 < t < \frac{\tau}{B} \\ \frac{2B\chi}{1+B} = \xi^2 & t_e = \frac{\tau}{B} < t < \tau \\ \frac{1}{1+B} \frac{t}{\tau^*} + \frac{2}{3}\pi^2 & \tau < t < \infty \end{cases} \quad (10b)$$

$$\begin{cases} \frac{t}{\tau^*} & 0 < t < \frac{\tau}{B} \\ \frac{2B\chi}{1+B} = \xi^2 & t_e = \frac{\tau}{B} < t < \tau \\ \frac{1}{1+B} \frac{t}{\tau^*} + \frac{2}{3}\pi^2 & \tau < t < \infty \end{cases} \quad (10c)$$

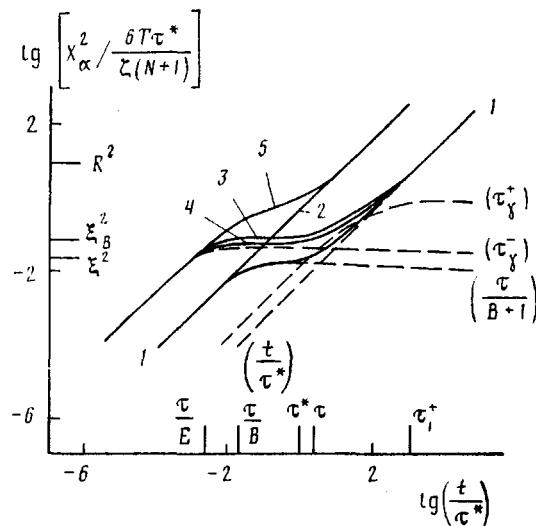


Рис. 1. Вклад различных релаксационных процессов в среднеквадратичные смещения центров масс q^2 (1), q_B^2 (2), центральной $X_{0,N}^2$ (3) и концевых X_{25}^2 (4), X_{25R}^2 (5) бусинок. Кривые рассчитаны по формулам (4)–(8) при $N=50$, $E=10^3$, $B=10^2$, $\chi=10^{-2}$. Пояснения в тексте

$$X_{\alpha R^2}(t) = \frac{6T\tau^*}{\zeta(N+1)} \times \begin{cases} (N+1) \frac{t}{\tau^*} & 0 < t < 2\tau_N^R \\ \frac{t}{\tau^*} + \frac{2}{3}\pi^2 & 2\tau^* < t < \infty \end{cases} \quad (11a)$$

$$(11b)$$

Величина ξ в формуле (10б) (плато на рис. 1) – это и есть характерный масштаб в полимерной системе, найденный в работе [6]; t_e – соответствующее ему характерное время. При получении результатов (9) и (10) из формул (4) и (5) были использованы соотношения $\chi \ll 1$ и $E \gg B \gg 1$, установленные [5] для случая $N_e \gg 1$, где $\chi = \tau/2B\tau^*$.

Из сравнения формул (9а) и (11а) видно, что при малых временах динамика субцепи в нерастворимой системе точно совпадает с ее динамикой в разбавленном растворе: за столь малые времена бусинка перемещается на столь малые расстояния, что «чувствует» лишь свое ближайшее «мономерное» окружение. Длинноцепная структура этого окружения, зацепления и соответственно препятствия с их стороны еще не ощущаются бусинкой. Из рис. 1, например, видно, что при таких малых временах раузовский набор τ_i^R точно совпадает с временами релаксации τ_i^- . Таким образом, теория содержит раузовские релаксационные механизмы в качестве своего частного случая, а формула (7) может быть получена из общей формулы (5) предельным переходом при $B, E, \tau \rightarrow 0$, что эквивалентно переходу от случая многих зацеплений ($N_e \gg 1$) к полному их отсутствию.

Механизм сверхмедленных релаксационных процессов. Сравнение формул (9а) и (11а) показывает также, что бусинка, представляющая $(N+1)$ -ю часть макромолекулы, имеет соответственно в $(N+1)$ раз большую подвижность. По этой причине отдельная субцепь начинает значительно раньше центра масс испытывать препятствия со стороны окружения. Действительно, при временах $t_B = \frac{\tau}{E} < t_e = \frac{\tau}{B}$ подвижность субцеп-

и довольно резко падает, и кривая $X_\alpha^2(t)$ выходит на плато ξ_B^2 . Примечательно, что характерный масштаб ξ_B (своего рода диаметр «трубки» для субцепи) заметно превышает характерный масштаб ξ – диаметр

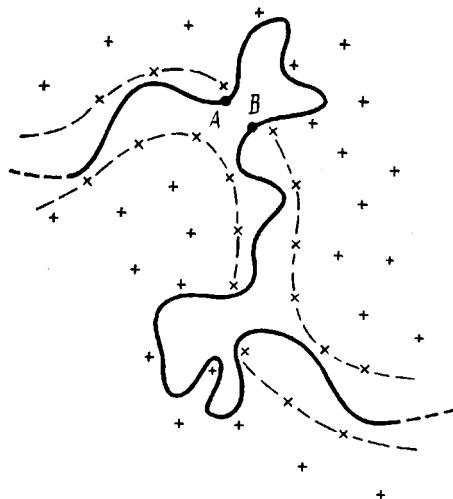


Рис. 2. Просачивание макромолекулы через стенки «трубки»

«трубки» для центра масс макромолекулы. Рисунок 2 поясняет этот интересный эффект: на масштабе ξ (расстоянии между зацеплениями) укладывается $\frac{\xi}{b} = \left(\frac{N+1}{N_e}\right)^{\frac{1}{n}} \gg 1$ субцепей размера b , т. е. размер «дырки» в стенке «трубки» достаточно велик, чтобы в него мог пройти (просочиться) изогнутый фрагмент AB макромолекулы, состоящий из одной или многих субцепей. Для гибких и длинных макромолекул образование таких петель может происходить довольно часто, являясь причиной флуктуаций диаметра «трубки» и ее длины [14–16].

Ограничениями движению фрагмента AB являются препятствия со стороны вторых (и, возможно, третьих и т. д.) соседей, обозначенных на рис. 2 знаком плюс, а также барьеры внутреннего вращения. Последние, препятствуя деформации петли, затрудняют ее проникновение в «дырку» и возвращение в первоначальную «трубку», образованную первыми соседями. В этой ситуации, как и во всех случаях деформирования макромолекулы, проявляется себя «внутренняя» вязкость, связанная вторым соотношением (3) с параметром E .

Препятствия, обусловленные «внутренней» вязкостью, оказываются значительными в неразбавленной системе и сильно увеличивают время релаксации, связанное с процессом возвращения фрагмента AB в исходную «трубку» диаметра ξ . На рис. 1 это обстоятельство проявляется в том, что выход из зоны плато ξ_b^2 для кривой $X_\alpha^2(t)$ является более пологим, чем выход кривой $q^2(t)$ из зоны плато ξ^2 . Это замедление определяется релаксационной τ_α^+ -составляющей, которая, как видно из рис. 1 и формулы (4), не дает явного вклада в смещение центра масс макромолекулы. Этот вклад, как видно из формулы (5) и рис. 1, осуществляется неявно — посредством механизма просачивания. Однако в обоих случаях именно τ_α^+ -релаксационные процессы вызывают замедление наступления линейного режима диффузии и полностью на длинновременной участок обе кривые $q^2(t)$ и $X_\alpha^2(t)$ выходят в момент.

$$2\tau_i^+ = \tau + 2\tau(1+B+E) > \tau \quad (12)$$

Таким образом, в системе появляется сверхмедленное время релаксации, связанное через зацепления с указанным механизмом движения.

Определяя с помощью формулы [6]

$$\xi^2 = \frac{2R^2\chi}{\pi^2} \quad (13)$$

среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы R^2 , за-

мечаем, что сверхмедленному времени релаксации τ_i^+ соответствует масштаб R (рис. 1). Другими словами, τ_i^+ — это время перестройки (релаксации) полимерных цепей (напряжений) на масштабе порядка средних размеров макромолекул. Отсюда непосредственно следует, что τ_i^+ — время релаксации напряжений в системе в целом — на масштабах, равных размерам всего полимерного образца; оно является наибольшим из всех времен релаксации в системе.

В этом контексте оказывается совершенно неоправданной принятая в большинстве работ терминология, согласно которой временем релаксации системы или, часто, наибольшим (максимальным) временем релаксации, называется величина τ , связываемая со значением модуля упругости на плато $G_e' = \eta/\tau$ и с релаксацией напряжений на масштабах порядка расстояний между зацеплениями. Отмеченная связь между τ , η и G_e' получена [5, 12] как следствие модели динамики (1), (3) однако выше показано, что величина τ отнюдь не является наибольшим временем релаксации.

Если прибегнуть к терминологии трубочных моделей, то τ_i^+ — это время полного обновления «трубки». Однако в трубочных моделях время полного обновления «трубки» не связывалось ни с каким сверхмедленным релаксационным процессом и «внутренней» вязкостью. Точно также не отмечалось существования своего рода второй «трубки» (для субцепей) диаметра $\xi_s > \xi$, хотя механизм просачивания макромолекулы через стенки «трубки» и вводили в модель, по-видимому, впервые в работе [14]. Флуктуации длины «трубки» обсуждали в работе [15]. В работе [16] этот эффект смоделирован на ЭВМ.

При очень больших временах, превышающих сверхмедленное время релаксации τ_i^+ , отдельная субцепь и центр масс смещаются на расстояния, большие R , и испытывают одинаковое сопротивление окружения. При этом, как видно из формул (9в), (10в) и рис. 1, $X_\alpha^2 = q^2$. Во временном интервале между τ и τ_i^+ поведение $q^2(t)$ и $X_\alpha^2(t)$ является переходным и не описывается простыми формулами типа (9) и (10).

Концевые эффекты. Из формул (5) и (7) видно, что субцепи, равнодistantные от концов макромолекулы, имеют одинаковое среднеквадратичное смещение. Однако зависимость величины X_α^2 от номера субцепи α очень быстро ослабевает с удалением от концов цепи: фактически все субцепи, за исключением концевых, имеют одинаковое значение X_α^2 поэтому в формулах (9) и (11) зависимость от α опущена, а на рис. 1 указаны смещения только концевых ($\alpha=0, N$) и центральной ($\alpha=N/2$) субцепей.

Смещение концевых бусинок ($X_{0,N}^2$)⁴ может заметно превышать такое для внутренних бусинок. Моделирование динамики макромолекулы на ЭВМ также приводит к выводу [17–19] о большей подвижности концов цепи. Трубочные модели не дают этого эффекта, хотя Дои и Эдвардс неявно вводят [2] его в свою модель примитивной цепи: «трубка» имеет постоянный по своей длине диаметр, но «головной» бусинке, в отличие от остальных, предоставлена большая свобода — свое новое положение при движении вперед она занимает случайным образом, в то время как остальные бусинки могут детерминированно переходить лишь только на место своего ближайшего соседа-предшественника. Таким образом, большая подвижность концов макромолекулы вычислена на основе уравнения динамики (1), (3), в то время как в модели Дои и Эдвардса введена в соответствующее уравнение динамики.

Характерно, что различие в поведении концевых и внутренних субцепей проявляется лишь в области плато (рис. 1), когда субцепи «ощущают» сеточную структуру окружения. Очевидно, что концевым субцепям легче преодолевать связанные с такой структурой препятствия, обсуждавшиеся выше. При очень малых ($t < (\tau/E)$) и больших ($t > \tau$) временах различия в поведении концевых и внутренних бусинок не наблюдается, что с физической точки зрения вполне естественно.

Отметим также три следующих обстоятельства. 1. В модели примитивной цепи [2] диффузионное движение центра масс не определяется

вообще никакими релаксационными процессами, так как на всей рассматриваемой в работе [2] временной шкале $q^2(t) \sim t$ и, в отличие от настоящей работы, кривая $q^2(t)$ не имеет S-образной формы; но кривые $q^2(t)$ такой формы получены при моделировании динамики макромолекулы на ЭВМ [17, 20–24]. Это существенный аргумент в пользу модели динамики, представленной уравнением движения (1) и постулатом (3).

2. В противоречие обстоятельству 1 диффузию отдельной бусинки определяет единственный набор времен, в котором имеется наибольшее время T_d , связываемое с перемещением макромолекулы на расстояние порядка R . Сопоставление замечаний 1 и 2 даже в рамках одной модели примитивной цепи настораживает. Действительно, при временах $t < T_d$ движение центра масс примитивной цепи также должно иметь релаксационный характер.

3. Отдельные участки S-образных кривых $X_\alpha^2(t)$, полученных при моделировании на ЭВМ, некоторые авторы пытаются описать законом $X_\alpha^2 \sim t^\gamma$, где показатель γ при увеличении времени t последовательно принимает дискретные значения $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 1$ [3]. Наличие этих участков расценивается ими как свидетельство в пользу рептационных трубочных моделей. Для обоснования такого сложного поведения зависимости $X_\alpha^2(t)$ используют нетривиальные аргументы, справедливость которых проконтролировать непросто. В то же время, из полученных выше результатов видно, что кривые $X_\alpha^2(t)$ и $q^2(t)$ содержат в себе закон t^γ , где с увеличением t показатель γ плавно уменьшается от 1 до 0, принимая, в том числе, значения $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$, затем снова плавно возрастает до 1. В настоящей работе, однако, сложная форма кривых описана на всей временной шкале единой формулой, содержащей в себе экспоненциальные релаксационные члены и полученной без каких-либо дополнительных неконтролируемых предположений.

В работах [4–7] найдены зависимости физических величин (коэффициентов вязкости, упругости, диффузии, динамооптического, времени релаксации τ , модуля на плато G_e') и параметров B и χ от концентрации c и ММ. Ранее было установлено [4], что величины B, E и χ являются универсальными функциями безразмерного параметра $z \sim (c^2 M)^{\frac{1}{2}}$. С помощью эксперимента [8] была найдена связь $E \sim M^{3/4}$. Вместе с формулой (6) это позволяет установить зависимость, сверхмодденных времен релаксации от c и M : $\tau_1 \sim c^{4/8} M^{3/4}$, которая существенно отличается от зависимости $\tau \sim c^{2/8} M^{3/4}$ [8] для времени релаксации, определяемого по значению модуля на плато.

Таким образом, уравнение динамики (1) вместе с постулатами (3) позволяет описать [4–8] наблюдаемые явления. При этом нет необходимости вводить в теорию таких понятий, как сетка зацеплений и рептации, а также связанного с ними характерного масштаба и характерного времени — они следуют из модели динамики (1) и (3). Теория позволяет объяснить существование и механизм сверхмодденных релаксационных процессов, обнаруженных [8–11] в полимерных системах.

Из полученных выше результатов следует также, что полимерная цепь движется преимущественно вдоль своего остова, т. е. обладает анизотропией подвижности. Действительно, выход кривой $q^2(t)$ на плато и резкое замедление возрастания среднеквадратичного смещения означает, что в действие вступают ограничения на движение макромолекулы, которые являются преимущественно топологическими препятствиями со стороны соседних макромолекул.

На рис. 1 область заторможенного движения полимерной цепи (плато) занимает длительный интервал времени τ . В такой ситуации, поскольку интенсивность теплового движения в системе постоянна, для длинной макромолекулы остается единственным возможным типом крупномасштабного движения — преимущественно вдоль своего остова.

Список литературы

1. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.
2. Doi M., Edwards S. F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74, № 10. P. 1789. 1802, 1818.

3. Doi M., Edwards S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford, 1986.
4. Покровский В. Н., Волков В. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 255; № 12. С. 2700.
5. Покровский В. Н., Кокорин Ю. К. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 573.
6. Покровский В. Н., Кокорин Ю. К. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 794.
7. Покровский В. Н., Кокорин Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2173.
8. Яновский Ю. Г., Покровский В. Н., Кокорин Ю. К., Карнет Ю. Н., Титкова Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1009.
9. Raju V. R., Rachapudy H., Graessley W. W. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 7. Р. 1223.
10. Lodge T. P., Schrag J. L. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 5. Р. 1376.
11. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963.
12. Покровский В. Н., Кокорин Ю. К., Волков В. С. // Физика и химия каучука и резины: Препринт А64. М., 1984. С. 227.
13. Rouse P. E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 7. Р. 1272.
14. Graessley W. W. // Advances Polymer Sci. 1982. V. 47. Р. 67.
15. Doi M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 5. Р. 667.
16. Needs R. J. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 3. Р. 437.
17. Гоглиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. Физическая кинетика макромолекул. Л., 1986.
18. Шноль Э. Э. О подвижности концевых атомов длинных молекул. М., 1974.
19. Балабаев Н. К., Гриевцов А. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 2. С. 121.
20. Kremer K. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 10. Р. 1632.
21. Kremer K., Binder K. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 12. Р. 6381.
22. Baumgärtner A. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1984. V. 35. № 6. Р. 419.
23. Deutsch J. M. // Phys. Rev. Letters. 1985. V. 54. № 1. Р. 56.
24. Baumgärtner A., Binder K. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 6. Р. 2994.

Поступила в редакцию
22.01.90

Yu. K. Kokorin, V. N. Pokrovskii

**MECHANISM OF SUPERSLOW RELAXATIONAL PROCESSES
IN NONDILUTE LINEAR POLYMERS**

S u m m a r y

On the basis of the Gaussian subchains model in the unimolecular approximation the dynamics of the particular subchain in the polymer melt with engagements has been studied. The environment of a macromolecule is considered as a viscoelastic medium. The characteristic times and scales in the system have been determined. The mechanism of superslow relaxational processes demonstrated in various phenomena (diffusion, viscoelasticity, optical anisotropy) is explained. Their relation with the stress relaxation in the polymer sample and dependence on the concentration and MM are shown. The role of the macromolecule ends has been studied. The obtained results are compared with those obtained by the de Gennes, Doi and Edwards approach. The anisotropy of the macromolecule mobility is shown to be a result of the used motion equation.