

УДК 541.64:539.199

ДИНАМИКА МАКРОМОЛЕКУЛ: СЕТКА ЗАЦЕПЛЕНИЙ ИЛИ СЕТКА ФИЗИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ?¹

© 2000 г. В. И. Иржак

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 17.08.1999 г.

Принята в печать 22.03.2000 г.

В дискуссионном плане обсужден вопрос о роли сетки зацеплений в динамике макромолекул. Проанализированы опубликованные экспериментальные данные и показано, что во многих случаях наблюдается не только их количественное, но и качественное несоответствие модели Дои–Эдвардса. Приведены аргументы в пользу модели физической сетки.

ВВЕДЕНИЕ

Характерной особенностью концентрированных растворов и расплавов полимеров является, как полагают [1–3], наличие трех характерных масштабов: диаметр сегмента, радиус клубка $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ и диаметр трубки $\langle R_e^2 \rangle^{1/2}$. Первые две характеристики представляют собой структурные параметры и определяются молекулярной структурой и ММ макромолекулы. Третья возникает при динамических экспериментах и связана с величиной релаксационного модуля в области плато высокоэластичности. Эта характеристика является параметром рептационной модели динамики цепи, развитой в работах Дои и Эдвардса.

Как известно, имеет место несоответствие экспериментально наблюдаемой зависимости вязкости от ММ (при $M > M_c$) и от концентрации полимера в растворе (показатели степени 3.4 и ~5 соответственно) предсказаниям теории Рауза (согласно которой показатели степени в обоих случаях равны единице). Для устранения этого несоответствия было введено понятие [1, 2, 4–12] о межцепных топологических узлах – “зацеплениях” в той области ММ и концентраций, в которой важную роль играет проникновение полимерных клубков друг в друга и реализуется кооперативное движение макромолекул. В рамках модели Дои–Эдвардса [1–3] предполагается, что с этого момента поступательная диффузия полимерных цепей ограничена

“трубкой”, т.е. принимает существенно анизотропный характер.

Таким образом, в зависимости от соотношения величин двух упомянутых выше характеристик динамика макромолекул подчиняется модели Рауза ($\langle R^2 \rangle^{1/2} \leq \langle R_e^2 \rangle^{1/2}$) или модели Дои–Эдвардса ($\langle R^2 \rangle^{1/2} \gg \langle R_e^2 \rangle^{1/2}$).

Однако к настоящему моменту накопилось достаточно большое количество экспериментальных данных, дающих повод для сомнения в адекватности модели Дои–Эдвардса. В настоящей работе кратко рассмотрены основные аргументы за и против модели Дои–Эдвардса и сделана попытка обосновать разумность подхода к динамике полимерных систем с позиций модели сетки физических связей [13].

СЕТКА ТОПОЛОГИЧЕСКИХ УЗЛОВ: ДИНАМИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

Важнейшая особенность полимеров – наличие высокоэластического состояния. Величина действительной компоненты динамического модуля упругости в этой области слабо зависит от температуры и времени (частоты) испытания. Отсюда следует вывод: природа плато высокоэластичности – энтропийная, а не энергетическая.

Существенным доводом в пользу того, что межмолекулярные взаимодействия, определяющие свойства полимерных систем, имеют энтропийную природу, является наблюдаемая зависимость протяженности плато высокоэластичности

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33358а).

и вязкости расплавов и концентрированных растворов полимеров от их ММ.

Теоретические построения, описывающие указанные зависимости, связанные с именами Bueche [7], Graessley [8, 9], De Gennes [1], Edwards и Doi [2], основаны на представлении о том, что определяющей является сетка физических (топологических) узлов, а, как известно, связность сетки (критические условия) зависит от длины связываемых полимерных цепей. Теоретические предсказания основных закономерностей диффузии и релаксации таких систем с целью наилучшего согласования с экспериментальными данными дополняют некоторыми уточнениями типа “исчезновения препятствий”, “релаксации и обновления трубы” [10, 14].

Модель Дои–Эдвардса в ее простейшем варианте предсказывает, что динамические свойства полимерного расплава описываются моделью Рауза, если ММ меньше некоторого критического значения M_c . При этом вязкость η пропорциональна ММ, а коэффициент диффузии D – обратно пропорционален, так что произведение ηD не зависит от ММ.

Зависимость квадрата смещения центрально-го звена цепи от времени подчиняется соотношением [2, 6.108].

При $M > M_c$ вязкость и максимальное время релаксации должны зависеть от ММ в третьей степени. Коэффициент диффузии уменьшается пропорционально квадрату ММ, так что произведение ηD растет пропорционально ММ. Режим рептации приводит к иной зависимости квадрата смещения центрального звена цепи от времени [2, 6.112].

Предсказания теории были предметом как экспериментальных исследований [10, 14–23], так и изучения динамики макромолекул методами компьютерного моделирования [24–28]. В последнем случае, как правило, энергетический фактор не принимался во внимание, поскольку считается, что имеет значение только исключенный объем (отталкивающая часть потенциала взаимодействия) и непроницаемость цепей. К сожалению, практически нет работ (за исключением [29–32], в которых изучено поведение относительно низкомолекулярных цепей типа парафиновых олигомеров), в которых оценивалась бы роль притягивающей части потенциала взаимодействия.

Основной итог ранних исследований был подведен в работе [10]: “Гипотеза рептации и основанные на ней модели дают исключительно хорошее качественное описание широкого круга эксперимен-

тальных наблюдений, во многих случаях согласие носит количественный характер. ... И если принять ту точку зрения, что для хорошей модели более важным является возможность описания широкого круга явлений, чем требование точного согласия с ограниченным числом наблюдений, то следует признать, что рептационную модель нужно рассматривать как весьма успешную”.

О том, что топологические узлы представляют собой физическую реальность, свидетельствует факт их фиксации при спшивании линейных полимеров [27]. При высокой степени спшивания число узлов, определенное по данным физических измерений, превышает число узлов, рассчитанных из условий химического эксперимента, на величину, которая, как полагают, как раз соответствует числу зацеплений (топологических узлов) в несшитой системе [33]. Этот эффект был обнаружен как экспериментально на примере ряда полимерных систем [33–35], так и путем компьютерного моделирования [36–39], хотя в литературе можно встретить данные [40], противоречащие этой точке зрения.

Тем не менее, целый ряд экспериментальных данных, анализ которых проводится ниже, дает основание усомниться в том, что зацепления играют ту роль в динамике макромолекул, которую им приписывают.

СООТВЕТСТВИЕ МЕЖДУ M_c И M_e

Считается, что появление излома на кривой зависимости вязкости от ММ (в двойных логарифмических координатах) в области некоторых “критических” значений M_c [11] и появление плато высокоэластичности [4, 41], связанное с длиной цепи между узлами такой сетки M_e [4, 42], обусловлено одним и тем же фактором: топологическими узлами, или зацеплениями полимерных цепей [6]. Естественно поэтому ожидать наличие по крайней мере корреляции между этими двумя параметрами – M_e и M_c . Однако уже Graessley [8] обратил внимание на то, что такая корреляция часто отсутствует, более того, величины M_c , полученные из измерений вязкости и стационарной податливости, далеко не всегда согласуются между собой. Как показал Aharoni [43], проанализировавший экспериментальные данные для 70 полимеров, какая-либо корреляция между M_c и M_e отсутствует, хотя для узких групп однотипных полимеров можно обнаружить определенное соответствие между этими величинами [44, 45]. Вместе с тем как вязкость (при концентрациях и ММ полимеров, превышающих критические значения), так и значение модуля упругос-

ти в области плато высокоэластичности коррелируют с размером полимерного клубка [42, 46–48]. В работе [42] показано, что для многих полимеров величина M_c соответствует приблизительно одному и тому же размеру макромолекулярного клубка: величина характеристической вязкости, соответствующей M_c различных полимеров, $[\eta]_c \approx \approx 13 \text{ дли/г}$ (проанализировано 26 полимеров). Этот вывод подтверждается данными работы [47] (35 полимеров) и, по существу, работы [41], где показано, что среднеквадратичный радиус "критического" клубка макромолекулы $\langle R_c^2 \rangle^{1/2} \approx 4 \text{ нм}$ (разброс от 1.3 для полиокси-2,6-диметил-1,4-фенилена до 5.9 нм для полидодецилметакрилата; всего проанализировано 37 полимеров).

ВЯЗКОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

В работах [33, 49–52] было показано, что концентрационную зависимость вязкости можно описать, не прибегая к представлению о существовании сетки зацеплений. Ключевым вопросом при этом является характер изменения размеров макромолекулярного клубка при увеличении концентрации раствора.

Этот вопрос рассматривали как теоретически [1, 2, 53, 54], так и экспериментально [55–57]. Flory был первым, кто обратил внимание на то, что при переходе от разбавленного к концентрированному раствору клубок должен изменить свои размеры [58]. В предельно разбавленных растворах конформация макромолекул определяется конкуренцией двух факторов – эффектом исключенного объема и энергией взаимодействия звеньев цепи со средой (в атермическом растворе, где энергия межмолекулярного взаимодействия роли не играет, клубок набухает вследствие эффекта исключенного объема). При этом в расплаве полимера, согласно Флори, макромолекулярный клубок должен иметь θ -конформацию.

Классическая теория зависимости размеров макромолекулы от концентрации принадлежит Edwards [2, 54], который предложил идею "экранирования" энергии отталкивания звеньев одной и той же цепи звеньями соседних цепей. Вследствие этого эффект исключенного объема оказывается нейтрализованным. Как и в случае разбавленных растворов, отталкивание звеньев, принадлежащих одной и той же цепи, компенсируется их избыточным притяжением вследствие взаимодействия со звеньями соседних цепей. При этом, однако, основную роль начинает играть энтропийный фактор [1]. Он проявляется, в частности, в том, что

температурный коэффициент размеров θ -клубка в расплаве существенно меньше, чем в разбавленном растворе [59].

По той же причине концентрационная зависимость размеров клубка [53] имеет два участка: на первом, в области разбавленных растворов, вид кривой в существенной степени зависит от природы растворителя и может быть как монотонным, так и экстремальным, на втором – кривая носит однотипной спадающий характер.

Для зависимости размеров макромолекулярного клубка от концентрации полимерного раствора теория предлагает степенные законы [2]. Поэтому экспериментальные данные обычно представляют в соответствии с этими соотношениями [55, 60].

Анализ данных [61], приведенных в работах [60, 62, 63], показал, что во всем интервале концентраций выполняется довольно простое соотношение

$$\frac{V}{V_0} = (1 + \gamma c)^{-1}, \quad (1)$$

где V и V_0 – объем клубка при концентрации c и в предельно разбавленном растворе соответственно, γ – эмпирический коэффициент.

При этом оказалось, что коэффициент γ зависит от ММ цепи: γ пропорционально ММ для коротких цепей и $\gamma \approx \sqrt{MM}$ в случае длинных цепей, т.е. $\gamma = k[\eta]$.

Результаты измерений влияния "загущения" полимерного раствора на диффузию полимерных клубков [63], вязкость [33, 64, 65] и характеристическую вязкость [66–70] подтвердили справедливость выражения (1) [61].

То обстоятельство, что определяющей величиной в формуле (1) является произведение $[\eta]c$, означает фактически выполнение скейлинговых соотношений [1, 2], т.е. зависимость размера макромолекулярного клубка от безразмерного параметра c/c^* .

Применимость уравнения (1) во всем диапазоне концентраций (однако, видимо, с разной величиной k в области разбавленных и концентрированных растворов) может означать, что полимерный раствор при любой концентрации проявляет себя как непрерывная среда по отношению к макромолекулярному клубку. При этом предполагается, что различие между растворителем и полимерным раствором чисто количественное, обусловленное иным энергетическим взаимодействием

между звеньями цепи и средой и величиной вязкости, как это проявляется в опытах по диффузии [63].

Эта гипотеза была положена в основу анализа зависимости вязкости от концентрации и ММ полимера [33, 49–52]. Оказалось, что концентрационные зависимости вязкости для всех полимеров в некотором концентрационном интервале, величина которого зависит от температуры стеклования системы, подчиняются закону

$$\ln \eta_{\text{rel}} = \gamma^{-1} \ln \{1 + \gamma [\eta]_k (c - c_k)\}, \quad (2)$$

где $\eta_{\text{rel}} = \eta / \eta_k$, η_k – вязкость полимерного раствора в критической точке c_k (точка перехода от разбавленного к полуразбавленному раствору, выше обозначенная как c^*), $[\eta]_k$ – характеристическая вязкость полимера в критической точке, $\gamma = 0.125$ для всех изученных полимеров.

В качестве примера на рис. 1 приведены данные по вязкости растворов ПДМС в силоксановом пентамере [71]. Как видно, спрямление в координатах уравнения (2) достигается во всем интервале концентраций и $M = 10^3$ – 10^5 , причем тангенс угла наклона (произведение $\gamma [\eta]_k$) зависит от ММ в соответствии с уравнением Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = KM^a$ (рис. 2а). При этом $a = 0.54$, что несколько больше, чем значение показателя степени a в θ -условиях, но меньше, чем в атермическом растворе. К аналогичным выводам пришли авторы работ [51, 69].

Согласно данным работы [71], величина M_c блочного ПДМС равна 2.7×10^4 (3×10^4 по данным справочника [42]). Однако, как показано на рис. 1б и 2б, в координатах уравнения (2) никакого излома на указанной зависимости не обнаруживается.

Можно предположить, что полученные результаты обусловлены тем, что ММР всех фракций ПДМС были довольно широкими ($\frac{M_w}{M_n} \approx 2$). Однако данные работ [72] по ПС и [73] по ПБ с весьма узкими ММР ($\frac{M_w}{M_n} \leq 1.1$) (рис. 2б) показывают, что обсуждаемая закономерность сохраняется вплоть до $M \sim 10^6$.

Приведенные выше результаты дают основания для заключения о том, что критические условия (излом на зависимости вязкости от ММ и концентрации полимера) не связаны с переходом от индивидуального течения клубков к кооперативному. Это – артефакт, обусловленный представлением в логарифмических координатах суммы двух величин (см. уравнение (2)).

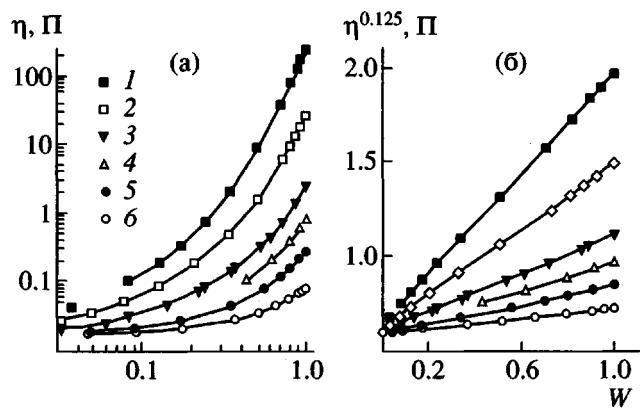


Рис. 1. Зависимость вязкости ПДМС от ММ и концентрации в силоксановом пентамере (данные работы [71]) в двойных логарифмических координатах (а) и в координатах уравнения (2) (б). $M_n \times 10^{-3} = 490$ (1), 152 (2), 88 (3), 36 (4), 11.2 (5) и 2.9 (6).

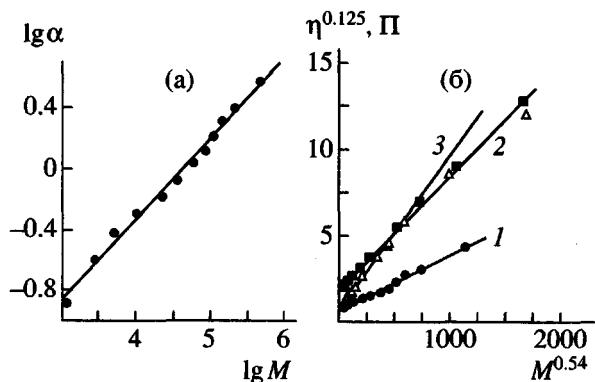


Рис. 2. Зависимость параметров уравнения (2) от ММ. а – ПДМС, данные [71]; α – тангенс угла наклона прямых на рис. 1б; показатель степени 0.54; б – блочные ПДМС (1), ПС (2) и ПБ (3), данные [71], [72] и [73] соответственно.

Аргументом в пользу предлагаемого механизма вязкого течения (зажелания не играют существенной роли) является то, что вязкость полимеров различной топологии и жесткости определяется размерами макромолекулярного клубка, а не ММ. Так, Antonietti (его результаты суммированы в работе [74]) показал, что зависимость вязкости от размера полимерного клубка для макромолекул ПС различной конфигурации (линейные, циклические, звездообразные с различным числом ветвей, а также микрогелевые сферы) одна и та же. Аналогичные данные получены для других типов полимеров: жесткоцепных [75], гребнеобразных [76] и разветвленных [77]. То, что характеристическая вязкость является параметром,

позволяющим унифицировать данные по вязкости полимерных растворов в широком интервале концентраций, было показано в работе [78].

Яркий пример независимости критического размера клубка от ММ приведен в работе [79]. Зависимости вязкости жестко- и гибкоцепного ПА, полип-*n*-фенилентерефталамида (персистентная длина $A = 130$ нм, $M_c = 1.18 \times 10^3$) и ПА-66 ($A = 9.4$ нм, $M_c = 5.3 \times 10^3$) от длины цепи укладываются на одну и ту же кривую, если в качестве аргумента использовать не собственно ММ, а размер полимерного клубка (характеристическую вязкость).

ДИФФУЗИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Вопросы поступательной диффузии полимеров были недавно рассмотрены в обзоре Green [14]. Критерием перехода от разрозненной динамики к рептационной в диффузионных экспериментах служит характер зависимости коэффициента диффузии от ММ: величина показателя степени -1 в первом случае и -2 – во втором. Для получения количественных данных использовали самую разнообразную технику: от метода меченых атомов до ЯМР, и самые различные полимеры – ПС, ПЭ, ПДМС и т.д. Автор работы [14] анализирует экспериментальные данные по диффузии полимеров в расплаве, а также в смесях, где обычно следят за диффузией меченой макромолекулы. При этом подчеркивается то, что величина коэффициента диффузии зависит от состава смеси, причем часто немонотонным образом.

Во многих случаях выполняется зависимость, характерная для рептационного механизма: $D \propto M^{-2}$. Следует, однако, подчеркнуть, что на приведенных графиках (по крайней мере, в случае расплавов ПЭ, рис. 5 в работе [14]) все точки ложатся на одну прямую, как для $M > M_c$, так и $M < M_c$. Вместе с тем автор указывает на довольно многочисленные данные, например, в случае ПДМС [80], когда даже для $M \gg M_c$ показатель степени в зависимости коэффициента диффузии от ММ заметно меньше двух [80]. Однако, как оказалось, в случае ПИ этот показатель близок к трем [14], а в 60%-ном растворе ПС в дибутилфталате $a = 2.6 \pm 0.2$ [81]. Сравнительное изучение зависимости вязкости и диффузии гидрогенированного ПБ было выполнено в работе [82]. Авторы показали, что только для $M \gg M_e$ ($M > 9M_e$) оказывается справедливым соотношение, вытекающее из модели Дои–Эдвардса: $D\eta \propto M/M_e$.

По-видимому, эффект зацеплений, как и рептационный характер диффузии цепей, проявляется при значительно более высоких значениях ММ

и концентрации полимера, чем следует из предположения о роли критических условий (из данных по вязкости или M_e). Так, в работе [1] высказано предположение, что собственно рептационный механизм диффузии реализуется в области $M \sim 800M_c$, т.е. при ММ порядка десятков миллионов.

Для описания зависимости коэффициента диффузии от ММ и концентрации полимера используют и более сложные выражения, в частности формулу [83, 84]

$$D \propto \exp\{-kM^v\},$$

где $v = 1$ – для низких и $v = 1/2$ – для высоких ММ.

Такой характер зависимости D от ММ связывают [85] с релаксационным законом Колъраша–Вильямса–Уоттса [86]. Приведенное выражение носит эмпирический характер, однако попытки его использования обусловлены тем, что степенные формулы обычно плохо описывают экспериментальные данные. Действительно, данные работы [87] указывают на то, что коэффициенты диффузии ПДМС в области $M = 1.2 \times 10^5$ – 7.2×10^5 связаны с величиной ММ скорее экспоненциальной, чем степенной зависимостью. Авторы работы [87] отмечают наличие тенденции к переходу трансляционной диффузии в рептационный режим, однако ограниченность по времени (~ 1 с), что определялось использованным методом ЯМР в градиентном поле, не позволила достичь режима рептации.

Вместе с тем анализ данных по зависимости коэффициента диффузии D и максимального времени релаксации τ , приведенных в работах [61, 88], показывает, что во всем интервале исследованных концентраций для цепей всех длин (кроме наименьшей длины, равной 20) реализуется единая зависимость вида (рис. 3а)

$$\frac{\tau}{N^2} = 2.6 + 0.027(D\langle R^2 \rangle^{1/2})^{-1}$$

Эта формула выражает собой по существу закон Стокса, где в качестве параметра, определяющего вязкость, выступает минимальное время релаксации Рауда τ/N^2 , а концентрация входит неявным образом в величины τ и радиуса клубка макромолекулы. При этом минимальное время релаксации не должно зависеть от концентрации и ММ полимера вследствие эффекта гидродинамического экранирования [2]. Однако, как видно из данных, приведенных на рис. 3б, такая зависимость все же просматривается. Следует подчеркнуть, что при подходящем выборе координат на экспериментальных кривых нет никаких изло-

мов, которые могли бы свидетельствовать о переходе от раузовского режима к рептационному механизму релаксации.

МЕЛКОМАСШТАБНАЯ ДИФФУЗИЯ (ДИФФУЗИЯ ЗВЕНЬЕВ)

Важным критерием справедливости той или иной модели являются результаты компьютерного моделирования [3, 89] методами молекулярной динамики [24, 26] и Монте-Карло [90–95].

Kremer и Grest [96] (см. также работы [27, 28]) показали, что в некотором временном интервале величина среднеквадратичного сдвига центрального звена полимерной цепи $g_m \propto t^\alpha$, где $\alpha \approx 0.3$. Этот результат, который был подтвержден и другими компьютерными экспериментами [24, 26, 30, 61, 88], считается одним из фундаментальных доказательств справедливости модели Дои–Эдвардса.

В работе [97] путем моделирования методом Монте-Карло в динамическом варианте было изучено влияние флюктуирующих физических узлов на динамику макромолекулы. Была использована классическая модель цепи на кубической решетке Вердье–Штокмайера [3, 89] с двумя типами кинетических единиц. Длину цепи варьировали от 5 до 1000 звеньев при таких временах наблюдения, которые позволяли наблюдать движение цепи как целого. Такие цепи проявляли типичное раузовское поведение.

В том случае, когда цепь была закреплена на решетке виртуальной сеткой физических связей, причем число связей и время их жизни задавались случайным образом, динамическое поведение проявляло черты рептационной диффузии, т.е. при некоторых значениях времени жизни и концентрации узлов на масштабах расстояния, соответствующего средней длине цепи между узлами,

$$g_m(t) \propto t^\alpha,$$

где $\alpha \approx 0.25$, что характерно для модели рептаций.

Таким образом, долгоживущие флюктуирующие физические узлы способны обеспечить те динамические свойства полимерной системы, проявление которых обычно связывают с наличием сетки топологических узлов.

РЕЛАКСАЦИЯ ОРИЕНТАЦИИ

Важным критерием адекватности той или иной модели служат экспериментальные данные по релаксации ориентации несвязанных полимерных цепей в концентрированном растворе, расплаве или сетчатом полимере [1, 2].

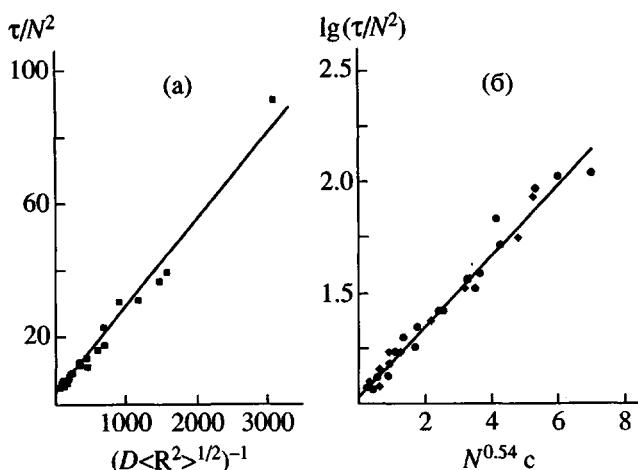


Рис. 3. Зависимость минимального раузовского времени релаксации от размера макромолекулы (по данным работ [61, 88]): а – в координатах уравнения Стокса; б – концентрационная зависимость.

Согласно теоретическим представлениям, ориентация цепей в несшитом полимере возможна только в том случае, когда ММ цепи превышает M_e , т.е. полимерная система представляет собой в данном временном интервале сетку, узлами которой служат зацепления. Однако в ряде экспериментальных работ [98–104] было показано, что в полимерной матрице, состоящей из существенно более длинных, чем M_e , цепей или представляющей собой сетчатый полимер, олигомерные молекулы и короткие цепи с $M \ll M_e$ также способны ориентироваться в результате эффекта взаимодействия. Движущей силой ориентации в этом случае является, по представлению некоторых авторов [100, 101], так называемое нематическое взаимодействие, т.е. проявление межмолекулярных сил нетопологического характера. Природа этого взаимодействия является предметом дискуссии [102, 103]. Высказываются предположения о важной роли свободного объема [4] или конфигурационной энтропии [105–107].

В качестве меры нематического взаимодействия предлагается коэффициент ε – коэффициент взаимодействия [101, 102, 107], определяемый соотношением

$$\langle \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j \rangle_{\text{probe}} = \varepsilon \langle \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j \rangle_{\text{matrix}},$$

где вектор \mathbf{u} описывает ориентацию звеньев цепи, а индексами i и j обозначены компоненты вектора.

Величина ε зависит от концентрации и ММ коротких цепей: с повышением концентрации дли-

ных цепей релаксация ориентации коротких цепей замедляется [101]; для ПБ при $M \leq 1000$ величина ϵ достигает значения 0.9, с ростом длины цепи ϵ снижается до ~0.4 [102]. Приблизительно этим же значением коэффициента ϵ характеризуется нематическое взаимодействие в расплавах ПБ [109], ПБ и этилен-пропиленового изотопно меченых блок-сополимеров [110], ориентация малых молекул в матрицах ПДМС [111] и ПИ [112, 113]. Для системы олигомер-матрица ПДМС обнаружено [114, 115], что $\epsilon = 1$. Согласно большинству работ, величина ϵ не зависит от температуры, хотя имеются и противоположные данные [116–118].

В работе [119] явление ориентации свободного сегмента в полимерной сетке изучали методом Монте-Карло и нашли, что $\epsilon = 0.397$. Единственным фактором, действием которого можно было бы объяснить возникновение ориентации, был эффект исключенного объема.

Теоретический подход к оценке величины эффекта взаимодействия [120], представляющий собой модификацию модели Дои–Эдвардса, носит полуэмпирический характер. Он основан на учете “нематического взаимодействия” концевого звена пробной цепи с матрицей; физика явления при этом вообще не обсуждается.

Вместе с тем при введении в полимерные цепи групп, способных к сильному межмолекулярному взаимодействию, например при образовании водородных связей, величина ϵ существенно возрастает и становится зависящей от температуры [108]. Это указывает на важную роль межмолекулярного взаимодействия энергетической природы. Однако попытка теоретически учесть данный фактор [121] не выходит за рамки эмпирической поправки к коэффициенту диффузии, связанной с оценкой времени жизни водородной связи. Известно, однако, что влияние специально введенных в полимерные цепи групп, способных к образованию водородных связей, на релаксационные свойства полимеров значительно [122–128]: область плато расширяется на несколько порядков по частоте, максимум на кривой $G''(\omega)$ сдвигается в область более низких частот также на порядки. Кроме того, на низкочастотной ветви появляется плечо [122, 123, 126]. Все это происходит при введении всего 1–4% модифицирующих ПБ фенилуразольных групп. Наблюдаемый эффект оказывается значительно более сильным, чем рептационное замедление релаксации полимерных цепей [124].

Таким образом, решающим фактором в явлениях релаксации ориентации оказывается межмоле-

кулярное взаимодействие энергетической природы, а не топологическая сетка зацеплений.

РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЯ

Хорошо известно, что кривые релаксации напряжения линейных полимеров (зависимость релаксационного модуля от времени) характеризуется наличием определенных участков [129, 130]. При этом в стеклообразной и переходной областях влияние ММ на форму кривых релаксации отсутствует; эффект ММ проявляется только в конце плато – в терминальной зоне. В области плато модуль высокоэластичности меняется довольно слабо – не более чем на полпорядка. Значительное падение модуля (на несколько порядков) происходит в терминальной зоне, и кинетика его уменьшения строго подчиняется экспоненциальному закону.

В переходной зоне эффективное время релаксации, определяемое как

$$\tau_{\text{eff}} = -\left(\frac{d \ln G(t)}{dt}\right)^{-1},$$

пропорционально $\sim \sqrt{t}$. В области плато высокоэластичности зависимость $\tau_{\text{eff}}(t)$ почти линейная, и затем в той области, где начинает сказываться эффект ММ, эта зависимость ослабевает, пока оно вообще не перестает меняться со временем, и становится равной τ_m – максимальному времени [131–135]. Максимальное время релаксации зависит от ММ $\tau_m \propto M^4$ [135].

Подчеркнем, что проанализированные в работе [135] данные [132–134] относятся к ПС с узким ММР, так что отмеченные выше закономерности характеризуют роль именно длины цепи.

Детальный анализ формы кривых релаксации, соответствующих модели Дои–Эдвардса, показал [135], что временная зависимость релаксационного модуля характеризуется тем, что область плато простирается по временной шкале существенно дальше, чем предсказывается моделью Рауда. При этом плато плавно переходит в экспоненциальный спад, причем интервал перехода достаточно узок, а его положение на временной шкале зависит от ММ.

Временная зависимость эффективного времени релаксации имеет весьма характерные особенности [135]: минимальное значение времени релаксации пропорционально квадрату, а максимальное – кубу ММ; зависимость эффективного времени релаксации от времени в переходной области подчиняется закону $\tau_{\text{eff}} \propto t^{1/2}$.

Сопоставление качественных особенностей кривых релаксации показывает, что модель Дои–Эдвардса не описывает экспериментальные результаты, а именно: в области плато высокоэластичности экспериментальные значения модуля снижаются на ~30%, тогда как модель Дои–Эдвардса предполагает существенно меньшие изменения модуля (не более 5%); после излома, соответствующего переходу от стеклообразного к высокоэластическому состоянию, на экспериментальной кривой наблюдается почти линейная зависимость τ_{eff} от t , простирающаяся практически на всю область плато; максимальное время релаксации зависит от ММ не в кубе, как требует модель Дои–Эдвардса, а в четвертой степени.

Аналогичные противоречия между предсказаниями модели Дои–Эдвардса и данными эксперимента проявляются также при анализе частотной зависимости модуля упругости.

На рис. 4 представлена частотная зависимость действительной и мнимой компонент динамического модуля для узких фракций ПС [136] в сравнении с кривыми, предсказываемыми моделью Дои–Эдвардса (рис. 5). Как видно, кинетика релаксации не может быть адекватно описана моделью Дои–Эдвардса. Так, на частотной зависимости действительной компоненты модуля, в отличие от кривых, характерных для модели Дои–Эдвардса, в области плато наблюдается существенное снижение модуля, почти на порядок. Эксперимент показывает, что снижение мнимой компоненты модуля в области частот выше максимума происходит значительно слабее, чем предсказывает модель Дои–Эдвардса. Согласно теории, показатель степени в зависимости модуля от частоты равен -0.5 , в то время как экспериментальные значения составляют величину от -0.2 до -0.3 , отклонение экспериментальных значений от теоретических предсказаний выражаются тем отчетливее, чем выше ММ полимера. Положение максимума на кривых частотной зависимости мнимого модуля зависит от ММ, но не в кубе, как следует из модели Дои–Эдвардса, а в четвертой степени, т.е. так же, как зависит максимальное время релаксации.

Изменение эффективного времени релаксации, определяемого формулой

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{1}{\omega} \frac{G'(\omega)}{\omega G''(\omega)},$$

также происходит существенно иначе, нежели предсказывается моделью: на частотной зависимости τ_{eff} можно выделить два участка, отвечающие постоянным значениям минимального и мак-

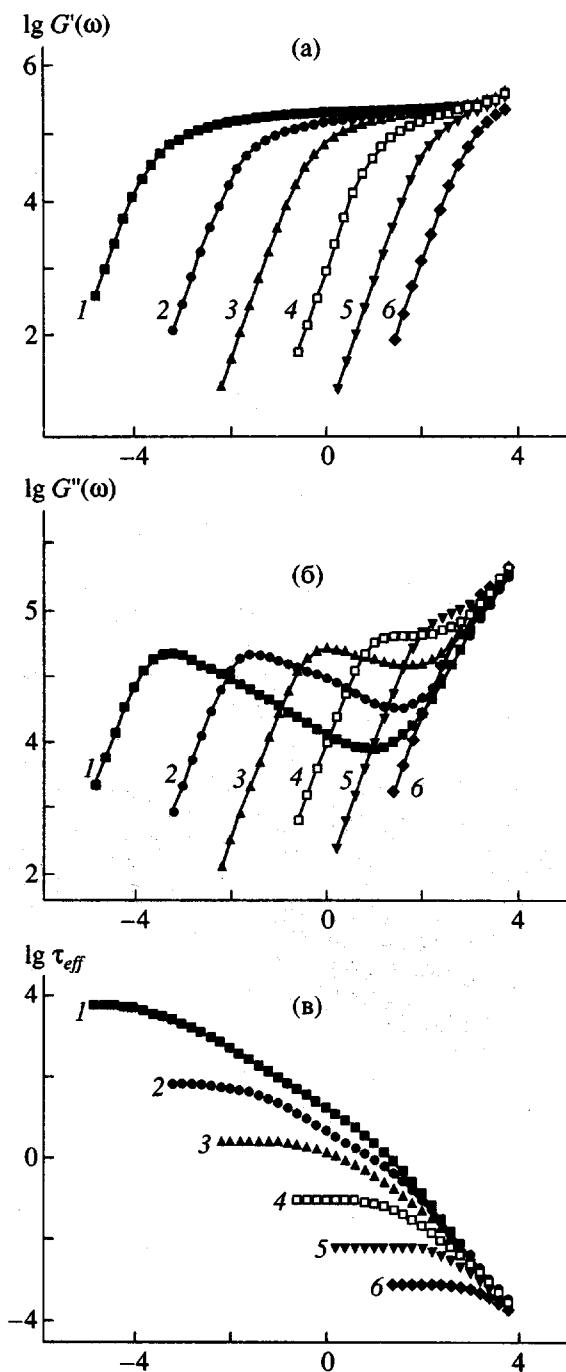


Рис. 4. Частотная зависимость действительного (а), мнимого (б) модулей и эффективного времени релаксации (в) ПС по данным работы [136]. $M \times 10^{-3} = 3000$ (1), 770 (2), 275 (3), 128 (4), 70 (5) и 39 (6).

симального времени, и переходную область. Согласно теории, в данной области $\tau_{\text{eff}} \propto \omega^{1/2}$, тогда как по результатам эксперимента эта зависимость выражается соотношением $\tau_{\text{eff}} \propto \omega^a$, где $0.5 < a < 1$.

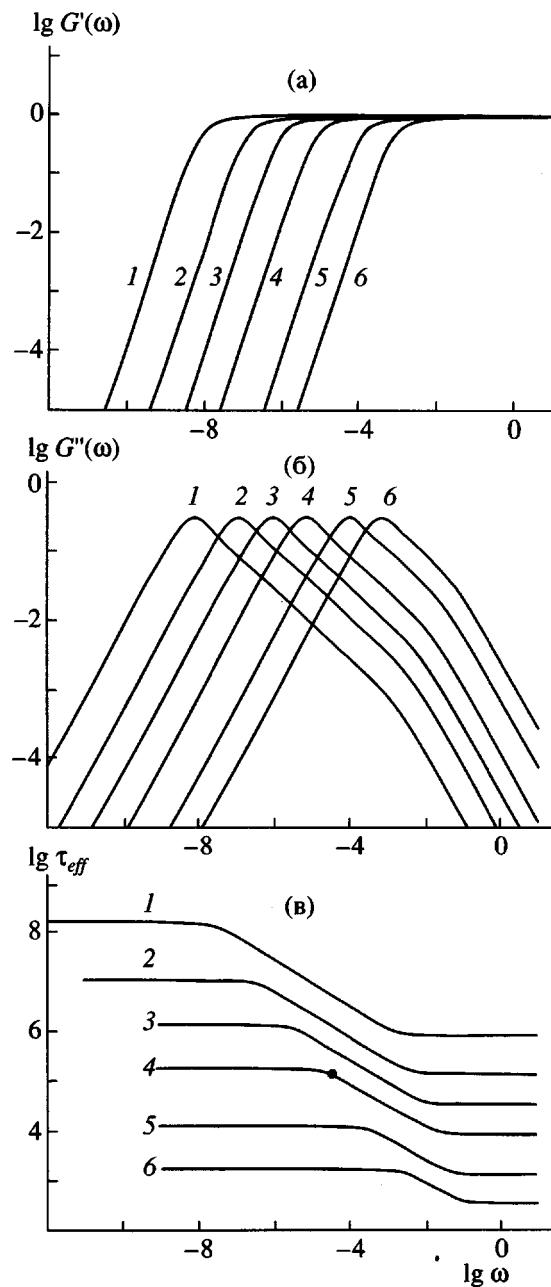


Рис. 5. Частотная зависимость действительного (а), мнимого (б) модулей и эффективного времени релаксации (в) модели Дои–Эдвардса. Длина цепи 501 (1), 201 (2), 101 (3), 51 (4), 21 (5) и 11 (6).

Таким образом, закономерности релаксации линейных полимеров даже качественно не описываются моделью Дои–Эдвардса.

Трудности, связанные с количественным описанием релаксации полимеров на основе теоретических моделей, привели к тому, что в литературе появилось много полуэмпирических и эмпирических подходов [130, 137–140], предлагающих использовать различные аналитические представ-

ления. Однако физический смысл таких подходов остается неясным.

Имеются попытки подвести теоретическую базу под различные эмпирические формулы (например, теория связывания [92, 141, 142]). Но все же больших успехов в этом направлении для области высокоэластического состояния достигнуто не было.

СЕТКА ФИЗИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Анализ экспериментальных данных заставляет признать, что теория не может не принимать во внимание межмолекулярное энергетическое взаимодействие. Главная проблема, возникающая в этом случае, связана с наличием долгоживущих узлов, время жизни которых может быть сравнимо с максимальным временем релаксации цепи.

Известно, что полимерные системы выше температуры стеклования характеризуются наличием достаточно сильного межмолекулярного взаимодействия энергетической природы [13]. Это проявляется, например, как II -переход [143] в расплавах. Вплоть до температур, на 20–60 К превышающих температуру стеклования, в полимерной жидкости сохраняются надмолекулярные структурные образования. Температура перехода T_{II} представляет собой верхнюю температурную границу кооперативного сегментального движения [143].

Многочисленные данные указывают на возникновение структурных (вплоть до микрофазных) долгоживущих флуктуаций. Так, методом статического и динамического светорассеяния было показано [144], что в полиметил-*n*-толуилсилоксане ($T_c = -17^\circ\text{C}$) вплоть до 90°C сохраняются крупномасштабные флуктуации плотности. Полиэтилметакрилат вплоть до 405 K сохраняет память о структуре стекла ($T_c = 338 \text{ K}$) [145] (метод ЯМР ^{13}C). Аномально высокая степень взаимной ориентации звеньев в расплаве ПБ была установлена методом двухквантового ЯМР [146]. Особо следует подчеркнуть, что стабильность таких агрегатов существенно зависит от ММ полимера [146, 147]; тенденция к росту концентрации долгоживущих ассоциатов растет с понижением температуры и повышением концентрации полимера [148].

Исследование концентрированных растворов полимеров методом Монте-Карло [149] показали, что при наличии локальной жесткости проявляется склонность к образованию динамически флуктуирующих локальных доменных структур с параллельной укладкой сегментов. Наличие притяжения между звеньями усиливает этот эффект.

К аналогичным результатам привело исследование полимерных жидкостей типа *n*-алканов методами молекулярно-динамического моделирования [150]. Было показано, что степень порядка падает с температурой, но полное его исчезновение наблюдается при температуре, в ~2 раза превышающей T_c . Это – только несколько ярких примеров наличия долгоживущих структур в полимерных расплавах. Другие многочисленные примеры приведены в обзорах [151, 152].

Роль межмолекулярных связей в проявлении релаксационных свойств полимеров велика. Так, было показано [122, 124], что даже небольшое количество водородных связей, введенных в полимерную цепь, приводит к значительному увеличению протяженности плато высокомодульности. Наличие функциональных групп, способных к ассоциированию, существенно влияет на реологические свойства полимерных систем [153, 154].

Для полимерного состояния характерна также способность к фиксации многоцентровых узлов [155, 156]. Как показывают расчеты [156], время жизни комплекса, образованного несколькими связями, энергия каждого из которых составляет величину порядка kT , растет в степенной зависимости от числа связей, причем показатель степени существенно увеличивается с величиной энергии. Время жизни при этом на много порядков превышает время жизни единичной связи. Fox [157] приводит следующие оценки. Время жизни комплекса из трех связей ($10RT$) при 300 К составляет 1 с, тогда как для каждой из связей это время порядка 10^{-9} с. Таков эффект связности! Даже в отсутствие энергетически прочных физических связей звенья цепей, локализованных в одном и том же элементе объема, могут в течение длительного времени (по крайней мере, вдвое превышающего время выхода из трубки) находиться в контакте [26, 158]. При этом количество таких “контактирующих” звеньев достаточно велико: до 50% от общего числа [158].

Причину возникновения таких долгоживущих контактов авторы [158] видят в наличии зацеплений – топологических узлов. Однако, на наш взгляд, природа узлов в данном случае несущественна: наличие одних долгоживущих узлов приводит в длинных цепях к появлению других, и все они в совокупности определяют динамику цепей в концентрированных системах.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ПОДХОДЫ

К настоящему времени предложен ряд подходов к описанию динамических свойств полимерных систем, причем большинство из них в той или

иной степени учитывают наличие сетки топологических узлов [1–3, 8–10, 14]. Основные усилия направлены на модификацию модели Дои–Эдвардса с целью достижения большего соответствия экспериментальным данным. Смысл “улучшений” сводится к тому, что вводятся дополнительные механизмы релаксации. Это означает, что времена релаксации должны уменьшаться по сравнению с базовой моделью Дои–Эдвардса, а значение ММ цепей, проявляющих релаксационную динамику, должна уменьшаться. Но реальная ситуация такова, что наблюдаются существенно большие времена релаксации, чем требует модель Дои–Эдвардса, и существенно более высокие значения ММ цепей, склоняющихся к релаксационной динамике.

Те же соображения можно отнести и к модели, обсуждаемой в работах [159–163]. Вместо диффузионного движения цепи вдоль трубы рассматривается диффузия контактов данной цепи с окружающими.

Предложено [164, 165] уравнение динамики макромолекулы в одномолекулярном приближении. Влияние окружающей среды учитывается некоторым эффективным образом, т.е. теория является, по существу, полуэмпирической. Уравнение описывает движение изолированной макромолекулы в непрерывной среде, обладающей вязкоупругими свойствами, т.е. это приближение выходит за рамки модели Дои–Эдвардса.

В большой серии работ [93, 103, 141, 142] обсуждены различные аспекты предложенной ранее [166] теории связывания. Существо этого подхода заключается в том, что модель Рауза, которая принимается для описания динамики относительно коротких цепей, модифицируют, когда ММ “пробной цепи” превышает некоторый критический размер, ассоциирующийся с длиной цепи между зацеплениями. Времена релаксации τ_p всех мод возрастают пропорционально $(t/t_c)^{n_p}$, где n_p – параметр связывания; t_c – время, определяющее переход от чистого “раузовского” движения “пробной” цепи к перемещению, замедленному вследствие ее взаимодействия с окружающими макромолекулами. В результате простая экспонента при малых временах ($t < t_c$), преобразуется в следующее выражение:

$$\phi(t) = \exp\left\{-\left(\frac{t}{\tau^*}\right)^{1-n_p}\right\},$$

где $\tau^* = \{\tau_0/t_c^{n_p}\}^{1/(1-n_p)}$. Последнее соотношение связывает эффективное время релаксации τ^* , учи-

тывающее кооперативность движения "пробной" цепи и ее окружающих цепей матрицы, с временем релаксации τ_0 , характеризующим движение невзаимодействующей цепи.

Величина параметра связывания лежит в интервале 0–1 и зависит от характера межмолекулярного взаимодействия. Во многих случаях $n = 0.4$. Предложенный подход позволил удовлетворительно описать широкий круг динамических экспериментов [142].

Очевидно, что теория связывания не базируется на представлениях модели Дои–Эдвардса. Столь же очевидно, что она носит полуэмпирический характер, хотя авторы утверждают [142], что в ее основе лежат фундаментальные идеи классической механики систем с хаотической структурой, вызванной ангармонической (нелинейной) природой взаимодействия между основными молекулярными частицами.

Начиная с работы [167], публикуются статьи, в которых развивается модель локального взаимодействия звеньев полимерной цепи, или теория спаренных мод, представляющая собой попытку микроскопического описания движения цепей без привлечения представлений, вытекающих из модели Дои–Эдвардса [168]. Согласно этой модели, микроскопическое описание динамики одиночной полимерной цепи в конденсированной среде осуществляется с помощью немарковского обобщенного уравнения Ланжевена и флуктуирующих межмолекулярных сил. Центральным пунктом теории является вывод функции памяти, учитывающей локальное четырехчастичное (две частицы принадлежат выделенной цепи, две – соседним цепям) взаимодействие – контакт, причем как существенный рассматривается эффект исключенного объема. Клетка, в которой реализуется указанное взаимодействие, трактуется как "зажелание". Релаксация полимерной системы, согласно этой теории, является результатом кооперативного, но изотропного, движения выделенной цепи и многих других цепей. Таков ли в действительности механизм динамики цепей или проводимые усреднения преувеличивают "клеточный эффект" – пока неясно [169].

Детальный анализ показал [170, 171], что выводы теории спаренных мод качественно аналогичны предсказаниям рептационной теории, хотя такими понятиями, как зацепление, трубка, рептация, теория спаренных мод, не оперирует. Теория позволяет выявить влияние таких факторов, как флуктуации концентрации, степень полимеризации, состав смеси, температура, концентрация раствора и близость к границе фазового разделения на диффузионные константы [169].

Слабым местом теории является определенный произвол в выборе вида функции памяти. Более того, в работе [172] высказано сомнение в правомерности применяемой в рассматриваемом подходе ренормализационной процедуры, которая не приводит к сходимости результата и, следовательно, физически неверна.

Физический смысл модели, лежащей в основе теории спаренных мод, как и в некоторых иных подходах, заключается, на наш взгляд, в том, что кооперативное движение цепей осуществляется в результате образования сетки физических узлов, имеющих не топологическую, а энергетическую природу.

В работе [135] предложен способ учета степени и характера межмолекулярного взаимодействия в полимерных системах в рамках модели физической сетки.

В работах [173–175] показано, что достаточно длинные цепи сеток как с ковалентными узлами, так и с узлами зацепления, а также подвешенные "хвосты" релаксируют в соответствии с раузовским механизмом. Поэтому естественным кажется представление макромолекулы как последовательности раузовских субцепей, соединенных физическими узлами. Тогда ее релаксацию можно описать в рамках модели Рауза, учитывая, что жесткость пружин, соединяющих узлы, носит релаксационный (раузовский) характер, а узлы характеризуются коэффициентом трения, который определяется межцепным взаимодействием и поэтому является функцией состояния системы: концентрации и ММ полимера.

Рассчитанные согласно этой модели [135] кривые релаксации качественно сходны с экспериментальными данными, а именно, – изменение модуля в области плато довольно значительно и в некотором интервале выполняется зависимость $G(t) \propto t^{-\alpha}$, где $\alpha \approx 0.25$; при больших временах экспоненциальный спад определяется временем релаксации, величина которого пропорциональна длине цепи в четвертой степени.

Можно отметить перспективность такого подхода к динамике полимерных систем. Например, в работе [176] показано, что за долговременную релаксацию ответствен процесс перестройки физической сетки. Попытку использовать сеточные представления для описания реологических свойств полимеров предприняли авторы работы [177]. Наконец, следует указать на цикл работ [178], в которых идеи физической сетки использованы для описания как равновесных, так и релаксационных свойств эластомеров.

Хотя существование сетки физических связей несомненно, их конкретная роль в проявлении широкого круга динамических явлений в полимерных системах не вполне ясна. В задачу настоящей работы входило привлечение внимания исследователей к модели физической сетки с тем, чтобы стимулировать работы, направленные на установление того, какое значение имеет межмолекулярное взаимодействие как фактор в релаксационном поведении полимерных систем. Альтернативным является представление о том, что энергетическое взаимодействие вносит просто некоторую добавку, некоторый вклад в сетку зацеплений [179, 180].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение динамических свойств полимеров с позиций сетки физических связей в явном или неявном виде лежит в основе многих моделей. Так, по существу, теория спаренных мод использует эту же идеологию, подразумевая под узлами сетки области с высокой локальной упаковкой. На важную роль этого фактора указывают данные работы [119]: ориентация "свободного" сегмента осуществляется под действием ориентированной матрицы без введения каких-либо энергетических факторов, с учетом только эффекта исключенного объема.

По-видимому, с этих же позиций следует трактовать тот факт, что протяженность плато высокоэластичности по температурной шкале ΔT стремится к нулю не при M_e , а при гораздо меньшей величине ($M \sim 10^3$), по порядку соответствующей размеру кинетического сегмента [181]. Это может означать, что важное, если не определяющее, значение в образовании физической сетки имеют высокоплотные флуктуации, играющие роль как бы зародышей стеклообразного состояния [182], или, если пользоваться терминами кластерной модели структуры аморфных полимеров [183], – области локального порядка.

Поскольку для проявления "рептационных" свойств важно только наличие долгоживущих узлов сетки, а не их природа [97], модель физической сетки оказывается пригодной для описания динамических свойств широкого круга систем: от физических гелей до полимеров с межмолекулярным взаимодействием дисперсионного типа.

Нет сомнения в том, что зацепления как следствие непроницаемости полимерных цепей, представляют собой физическую реальность, проявляющуюся, в частности, в ковалентно сшитых сетках. Однако в динамике полимеров топологические узлы, по-видимому, большой роли не играют: время, необходимое для выскальзывания

из трубы, существенно меньше, чем то, которое требуется для перестройки сетки физических связей. И если физическая сетка действительно определяет динамику макромолекул, то основные усилия теоретиков и экспериментаторов должны быть направлены на установление природы физических узлов, оценку их концентрации и времени жизни.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
2. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998.
3. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
4. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1980.
5. Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
6. Porter R., Johnson J. // Chem. Rev. 1966. V. 66. № 1. P. 1.
7. Bueche F. Physical Properties of Polymers. New York; London: Interscience, 1962.
8. Graessley W.W. // Adv. Polym. Sci. 1974. V. 16. P. 3.
9. Graessley W.W. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 47. P. 67.
10. Lodge T.P., Rotstein N.A., Prages S. // Adv. Chem. Phys. 1990. V. 79. P. 1.
11. Berry G.C., Fox T.G. // Adv. Polym. Sci. 1968. V. 5. P. 261.
12. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
13. Иржак В.И., Королев Г.В., Соловьев М.Е. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 179.
14. Green P.F. // Diffusion in Polymers / Ed. by Neogi P. New York; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker, 1996. Ch. 6. P. 251.
15. Klein J. // Nature. 1978. V. 271. № 5641. P. 143.
16. Fleisher G., Zgadzai O.E. // Coll. Polym. Sci. 1988. V. 266. № 3. P. 208.
17. Ewen B., Maschke U., Richter D., Farago B. // Acta Polymerica. 1994. V. 45. № 1. P. 143.
18. Richter D., Willner L., Zirkel A., Farago B., Fetters L.J., Huang J.S. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 25. P. 7437.

19. *Kotaka T., Adachi K.* // *Macromol. Symp.* 1996. V. 101. P. 123.
20. *Pahl S., Fleischer G., Fujara F., Geil B.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 5. P. 1414.
21. *Callaghan P.T., Samulski E.T.* // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 11. P. 3693.
22. *Yavich D., Maed D.W., Oberhauser J.P.* // *J. Rheol.* 1998. V. 42. № 3. P. 671.
23. *Fischer E., Kimmich R., Fatkulin N.* // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 104. № 22. P. 9174.
24. *Dünweg B., Grest G., Kremer K.* // *Mathematics and its Application.* 1998. V. 102. P. 159.
25. *De Pablo J.J., Eskobedo F.A.* // *Encyclopedia of Computational Chemistry* / Ed. by von Radue Schleyer P. Chichester; New York; Weinheim; Brosbane; Singapore; Toronto: Wiley, 1998. V. 3. P. 1763.
26. *Smith S.W., Hall C.K., Freeman B.D., McCormic J.A.* // *Mathematics and its Application.* 1998. V. 102. P. 203.
27. *Kremer K., Grest G.S.* In: *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulation in Polymer Science* / Ed. by Binder K. New York; Oxford: Univ. Press, 1995. Ch. 4. P. 194.
28. *Kremer K., Grest G.S.* // *Computer Simulation of Polymers* / Ed. by Roe R.J. New Jersey: Prentice Hall, 1991. P. 167.
29. *Smith G.D., Yoon D.Y., Jaffe R.L.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 17. P. 5897.
30. *Paul W., Smith G.D., Yoon D.Y.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 25. P. 7772.
31. *Tschoep W., Kremer K., Batoulis J., Bürger T., Hahn O.* // *Acta Polymerica.* 1998. V. 49. № 2/3. P. 61.
32. *Tschoep W., Kremer K., Batoulis J., Bürger T., Hahn O.* // *Acta Polymerica.* 1998. V. 49. № 2/3. P. 75.
33. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979.
34. *Vinogradov G.V.* // *J. Polym. Sci. A-2.* 1972. V. 9. № 7. P. 1153.
35. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
36. *Aharoni S.M.* // *Macromolecules.* 1986. V. 19. № 2. P. 426.
37. *Porter R.S., Johnson J.F.* // *Rheol. Acta.* 1986. V. 7. № 4. P. 332.
38. Малкин А.Я., Дзюра Е.А., Виноградов Г.В. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 188. № 6. С. 1328.
39. *Fox T.G., Allen V.R.* // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 41. № 1. P. 344.
40. *Chee K.K.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1987. V. 33. № 4. P. 1067.
41. *He T., Porter R.S.* // *Macromol. Chem. Theory Simul.* 1992. V. 1. № 3. P. 119.
42. *Mullins L.* // *J. Polym. Sci.* 1956. V. 19. № 2. P. 225.
43. *Moore C.C., Watson W.F.* // *J. Polym. Sci.* 1956. V. 19. № 2. P. 237.
44. *Düring E.R., Kremer K., Grest G.S.* // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 67. № 25. P. 3531.
45. *Grest G.S., Kremer K., During E.R.* // *Europhys. Lett.* 1992. V. 19. № 3. P. 195.
46. *Düring E.R., Kremer K., Grest G.S.* // *Macromolecules.* 1993. V. 26. № 12. P. 3241.
47. *Düring E.R., Kremer K., Grest G.S.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. № 9. P. 8169.
48. *Sharaf M.A., Mark J.E., Alshamsi A.S.* // *Polym. J.* 1996. V. 28. № 5. P. 375.
49. Иржак В.И., Кузуб Л.И., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214. № 6. С. 1340.
50. Иржак В.И. // Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977. С. 190.
51. Иржак В.И. // Машины и технология переработки каучуков, полимеров и резиновых смесей. Ярославль: ЯПИ, 1978. Вып. 2. С. 29.
52. Irzhak V.I. // *Int. J. Polym. Mater.* 1980. V. 8. № 1. P. 201.
53. Ерухимович И.Е., Иржак В.И., Ростомашвили В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1470.
54. *Muthukumar M., Edwards S.F.* // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 76. № 5. P. 2720.
55. *Daud M., Cotton J.P., Farnoux B., Jannink G., Sarma G., Benoit H., Duplessix R., Picot C., de Gennes P.G.* // *Macromolecules.* 1975. V. 8. № 6. P. 804.
56. Дадали А.А., Кузуб Л.И., Богданова Л.М., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1393.
57. Гребенников Ю.Б., Иржак В.И., Кузуб Л.И., Кущ П.П., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 5. С. 1124.

58. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. Ithaka; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
59. Boothroud A.T., Rennie A.R., Wignal G.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 11. P. 9135.
60. De Vos E., Bellemans A. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 6. P. 812.
61. Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 5. С. 811.
62. Paul W., Binder K., Heermann D.W., Kremer K. // J. Phys. II. 1991. V. 1. № 1. P. 37.
63. Brown W., Rymden R. // Macromolecules. 1988. V. 27. № 3. P. 840.
64. Будтов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 4. С. 765.
65. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
66. Баранов В.Г., Бресткин Ю.В., Агранова С.А., Пинкевич В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 11. С. 841.
67. Баранов В.Г., Амирбахшов Д.Х., Бресткин Ю.В., Агранова С.А., Садиков И.С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1190.
68. Баранов В.Г., Бресткин Ю.В., Поддубный В.И., Агранова С.А., Пинкевич В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2516.
69. Баранов В.Г., Амирбахшов Д.Х., Агранова С.А., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 5. С. 384.
70. Красовский А.Н., Поляков Д.Н., Баранов В.Г., Мнацаканов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1221.
71. Kataoka T., Ueda S. // J. Polym. Sci. A-2. 1967. V. 5. № 5. P. 973.
72. Montfort J.P., Marin G., Monge Ph. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 2. P. 393.
73. Colby R.H., Fetters L.J., Graessley W.W. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 9. P. 2226.
74. Antonietti M., Pakula T., Bremser W. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 12. P. 4227.
75. Fourmaux-Demange V., Brulet A., Cotton J.P., Hilliou L., Martinoty P., Keller P., Boué F. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 21. P. 7445.
76. Uttracki L.A. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1973. V. 11. № 10. P. 717.
77. Santaneglo P.G., Roland C.M. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 235–237. P. 709.
78. Malkin A.Ya. / Rheol. Acta. 1973. V. 12. № 5. P. 486.
79. Baird D.C., Ballman R.L. // J. Rheol. 1979. V. 23. № 4. P. 505.
80. Cosgrove T., Griffiths P.C., Hollingshurst J., Richards R.D.C., Semlyen J.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 7. P. 6761.
81. Nemoto N., Kojima T., Inoue T., Kishine M., Hirayama T., Kurata M. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 9. P. 3793.
82. Pearson D.S., Fetters L.J., Graessley W.W., Strate G.V., von Meerwall E. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 3. P. 711.
83. Phillips G.D.J. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 24. P. 10061.
84. Phillips G.D.J. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 3. P. 558.
85. Nystrom B., Roots J. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 184.
86. Williams G., Watts D.C. // Trans. Farad. Soc. 1970. V. 66. P. 80.
87. Pahl S., Fleischer G., Fujara F., Geil B. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 5. P. 1414.
88. Paul W., Binder K., Heermann D.W., Kremer K. // J. Chem. Phys. 1991. V. 92. № 10. P. 7726.
89. Binder K. // Monte Carlo Method and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science. Oxford: Oxford Univ. Press, 1995.
90. Binder K., Paul W. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 1. P. 1.
91. Kolinski A., Skolnick J., Yaris R. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. № 3. P. 1567.
92. Skolnick J., Kolinski A., Yaris R. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. № 12. P. 7164.
93. Ngai K.L., Peng S.L., Skolnick J. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 8. P. 2184.
94. Wittkop M., Kreitmeier S., Göritz // Comp. Theor. Polym. Sci. 1996. V. 6. № 1. P. 41.
95. Baschnagel J., Paul W., Tries V., Binder K. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 12. P. 3856.
96. Kremer K., Grest G.S. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 8. P. 5057.

97. Варюхин С.Е., Иржак В.И. // Докл. РАН. 1999. Т. 369, № 6. С. 774.
98. Tassin J.F., Monnerie L. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 6. P. 1846.
99. Tassin J.F., Monnerie L., Fetters L. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2404.
100. Kornfeld J.A., Fuller G.G., Pearson D.S. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 3. P. 1334.
101. Watanabe H., Tadao K., Tirrell M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 201.
102. Ylitalo C.M., Zawada J.A., Fuller G.G., Abetz V., Stadler R. // Polymer. 1992. V. 33. № 14. P. 2949.
103. Rizos A.K., Jian T., Ngai K.L. // Macromolecules. 1988. V. 28. № 2. P. 517.
104. Hayes C., Bokobza L., Boue F., Mendes E., Monnerie L. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 14. P. 5036.
105. Adam G., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
106. Di Marzio E.A. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 8. P. 1563.
107. Tanaka T., Allen G. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 426.
108. Seidel U., Stadler R., Fuller G. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 10. P. 3739.
109. Ylitalo C.M., Kornfeld J.A., Fuller G.G., Pearson D.S. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 3. P. 749.
110. Ylitalo C.V., Fuller G.G., Abetz V., Stadler R., Pearson D.S. // Rheol. Acta. 1990. V. 29. № 6. P. 543.
111. Toriumi H., Deloche B., Herz J., Samulski E.T. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 2. P. 304.
112. Queslet J.-P., Erman B., Monnerie L. // Polymer. 1988. V. 29. № 10. P. 1818.
113. Erman B., Jarry J.-P., Monnerie L. // Polymer. 1987. V. 28. № 5. P. 727.
114. Sotta P., Deloche B., Herz J., Lapp A., Durand D., Rabadeux J.-C. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 11. P. 2769.
115. Sotta P., Deloche B., Herz J. // Polymer. 1988. V. 29. № 7. P. 1171.
116. Deloche B., Samulski E.T. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 3. P. 575.
117. Thulstrup E.W., Michl J. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 21. P. 5594.
118. Schmidt P., Schneider B. // Makromol. Chem. 1983. B. 184. № 10. S. 2075.
119. Sotta P. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 23. P. 8417.
120. Merrill W.W., Tirrell M., Tassin J.-F., Monnerie L. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 2. P. 896.
121. Leibler L., Rubinstein M., Colby R.H. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 16. P. 4701.
122. De Lucca Freitas L.L., Stadler R. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 10. P. 2478.
123. Stadler R., de Lucca Freitas L. // Coll. Polym. Sci. 1988. V. 266. № 12. P. 1102.
124. Stadler R., de Lucca Freitas L. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 2. P. 714.
125. De Lucca Freitas L., Auschra C., Abetz V., Stadler R. // Coll. Polym. Sci. 1991. V. 269. № 6. P. 566.
126. Müller M., Seidel U., Stadler R. // Polymer. 1995. V. 36. № 16. P. 3143.
127. Müller M., Stadler R., Kremer K., Williams G. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 20. P. 6942.
128. Müller M., Dardin A., Seidel U., Balsamo V., Ivan B., Spiess H.W., Stadler R. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 7. P. 2577.
129. Fetters L.J., Lohse D.J., Richter D., Witten T.A., Zirker A. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 17. P. 4639.
130. Matsuo S. Relaxation Phenomena in Polymers. Munich; Vienna; New York; Barcelona: Hansen Publ., 1992.
131. Aklonis J.J., Tobolsky A.V. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. № 11. P. 3483.
132. Akovali G. // J. Polym. Sci. A-2. 1967. V. 5. № 5. P. 875.
133. McGrory W.J., Tuminello W.H. // J. Rheol. 1990. V. 34. № 6. P. 867.
134. Lin Y.-H. // Macromolecules. 1996. V. 19. № 1. P. 159.
135. Иржак Т.Ф., Кузуб Л.И., Никитина О.В., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1404.
136. Schausberger A., Schindlauer G., Janeschitz-Kriegl H. // Rheol. Acta. 1985. V. 24. № 3. P. 220.
137. Williams G.J. // Non-Cryst. Solids. 1991. V. 131–133. P. 1.
138. Baumgärtel M., Schausberger A., Winter H.H. // Rheol. Acta. 1990. V. 29. № 5. P. 400.

139. *Struik L.C.E.* Physical Aging of Amorphous Polymers and Other Materials. Amsterdam: Elsevier, 1978.
140. *Havriliak S., Negami S.* // *Polymer*. 1967. V. 8. № 4. P. 161.
141. *Ngai K.L., Schönhals A., Schlosser E.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 19. P. 4915.
142. *Ngai K.L., Plazek D.J., Rendell R.W.* // *Rheol. Acta*. 1997. V. 36. № 3. P. 307.
143. *Бернштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
144. *Kanaya T., Patkowski A., Fischer E.W., Seils J., Kaji K.* // *Acta Polymerica*. 1994. V. 45. № 1. P. 137.
145. *Kulik A.S., Radloff D., Spiess H.W.* // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 11. P. 3111.
146. *Graf R., Heuer A., Spiess H.W.* // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. № 26. P. 5738.
147. *Szamel G., Wang T.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. № 24. P. 10793.
148. *Heckmeier M., Mix M., Strobl G.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 15. P. 4454.
149. *Kolinski A., Skolnick J., Yaris R.* // *Macromolecules*. 1986. V. 19. № 10. P. 2550.
150. *Rigby D., Roe R.-J.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 89. № 8. P. 5280.
151. *Bömer R.* // *Curr. Opin. Solid St. Mater.* 1998. V. 3. № 1. P. 378.
152. *Shibayama M.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199. № 1. P. 1.
153. *Rogovina L.Z., Vasil'ev V.G.* // *Macromol. Sympos.* 1996. V. 106. P. 299.
154. *Lele A.K., Mashelkar R.A.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1998. V. 75. № 1. P. 199.
155. Иржак В.И. Роль физических узлов в процессах релаксации олигомерных и полимерных систем. Препринт. Черноголовка: ИХФЧ РАН, 1997.
156. Варюхин С.Е., Иржак В.И. // Докл. РАН. 1999. Т. 366. № 6. С. 749.
157. Фокс Р. Энергия и эволюция жизни на земле. М.: Мир, 1992. С. 99.
158. *Ben-Naim E., Grest G.S., Witten T.A., Baljon A.R.C.* // *Phys. Rev. E*. 1996. V. 53. № 2. P. 1816.
159. *Herman M.F.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 19. P. 4925.
160. *Herman M.F.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 19. P. 4931.
161. *Herman M.F., Panajotova B.V.* // *Comput. Theor. Polym. Sci.* 1997. V. 7. № 2. P. 101.
162. *Panajotova B.V., Herman M.F.* // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108. № 12. P. 5122.
163. *Herman M.F., Panajotova B.V.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. № 17. P. 8792.
164. Покровский В.Н. // Успехи физ. наук. 1992. Т. 162. № 5. С. 87.
165. *Pokrovskii V.N., Altukhov Y.A., Pyshnograi G.V.* // *J. Non-Newton Fluid Mech.* 1998. V. 76. № 1-3. P. 153.
166. *Ngai K.L., Plazek D.J.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1985. V. 23. № 10. P. 2159.
167. *Schweizer K.* // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. № 9. P. 5802.
168. *Schweizer K., Szamel G.* // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. № 5. P. 1934.
169. *Tang H., Schweizer K.S.* // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. № 2. P. 779.
170. *Schweizer K.S., Fucks M., Szamel G., Tang H.* // *Macromol. Theory Simul.* 1997. V. 6. № 6. P. 1037.
171. *Schweizer K.S.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. № 1. P. 347.
172. *Rostishvili V.G., Rehkopf M., Vilgis T.A.* // *J. Phys. Chem.* 1999. V. 110. № 1. P. 639.
173. *Vega D.A., Villar M.A., Alessandrini J.L., Valles E.M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1999. V. 37. № 11. P. 1121.
174. *Nicolai T., Prochazka F., Durand D.* // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82. № 4. P. 863.
175. Кулагина Т.П. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Черноголовка, ИХФЧ РАН, 1995.
176. *Walkenhorst R., Selser J.C., Piet G.* // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. № 24. P. 11043.
177. *Wientjes R.H.W., Jongschaap R.J.J., Duits M.H.G., Mellema J.* // *J. Rheol.* 1999. V. 43. № 2. P. 375.

178. Соловьев М.Е. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН, 1994.
179. Chitanvis S.M. // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. № 3. P. 3469.
180. Eckstein A., Suhm J., Friedrich C., Maier R.D., Sassemannshausen J., Bochmann M., Mulhaupt R. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1335.
181. Ольхов Ю.А., Батурина С.М., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 849.
182. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
183. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994.

Dynamics of Macromolecules: Entanglement Network versus Physical Bond Network?

V. I. Irzhak

*Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow Oblast, 142432 Russia*

Abstract—The role of a network of entanglements in the dynamics of macromolecules is discussed. An analysis of the available experimental data shows both quantitative and qualitative discrepancies with the Doi–Edwards model. Arguments supporting the model of physical bond network are formulated.

Сдано в набор 22.05.2000 г.

Подписано к печати 31.07.2000 г.

Формат бумаги 60 × 88^{1/8}

Офсетная печать

Усл. печ. л. 22.0

Усл. кр.-отт. 7.3 тыс.

Уч.-изд. л. 22.0

Бум. л. 11.0

Тираж 323 экз.

Зак. 3885

Свидетельство о регистрации № 0110165 от 04.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредители: Российская академия наук,
Отделение общей и технической химии РАН,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Адрес издателя: 117864, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099, Москва, Шубинский пер., 6