

УДК 541.64:539.199

МОДЕЛЬ КАРГИНА–СЛОНИМСКОГО–РАУЗА ДЛЯ РЕЛАКСАЦИИ ОЛИГОМЕРОВ¹

© 2002 г. Т. Ф. Иржак, Л. И. Кузуб, В. И. Иржак

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл.*

Поступила в редакцию 31.05.2001 г.
Принята к печати 27.02.2002 г.

Разработан алгоритм нахождения релаксационных параметров олигомерных цепей в рамках модели Каргина–Слонимского–Рауза, позволяющий анализировать цепи с неоднородным по релаксационным характеристикам строением. Показано, что значения максимального времени релаксации различны в режимах релаксации деформации и напряжения. Наличие в цепи элементов, сильно различающихся по релаксационным характеристикам, приводит к сокращению числа релаксационных мод вследствие “эффекта пакетирования” – сближения и даже слияния высокочастотных мод релаксации.

ВВЕДЕНИЕ

Для описания релаксационных свойств полимерных цепей широко используют модель Рауза [1], впервые предложенную Каргиным и Слонимским [2]. Цепь в этом представлении состоит из последовательно связанных элементов Максвелла. Существенным для расчета модели явилось допущение о том, что число элементов достаточно велико. Поэтому дискретную систему дифференциально-разностных уравнений, описывающих перемещение звеньев, можно было представить в непрерывном виде [3–5] как одно уравнение в частных производных второго порядка. Оказалось, что динамические свойства такой цепи и системы связанных гармонических осцилляторов идентичны. Было показано, что число релаксационных мод равно числу звеньев цепи, а времена релаксации λ_i подчиняются соотношению

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

где i – номер моды (первый соответствует максимальному времени релаксации), n – число звеньев в цепи.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и регионального фонда Р2001 “Подмосковье” (код проекта 01-03-97001).

E-mail: irzhak@icp.ac.ru (Иржак Вадим Исакович).

Очевидно, что для достаточно коротких цепей приближение непрерывности не может быть удовлетворительным, и дискретность системы, содержащей относительно небольшое число дифференциальных уравнений, должна быть учтена в явном виде. Кроме того, следует учитывать релаксацию концевых звеньев, а для обобщения – допустить произвольное распределение по цепи звеньев, различающихся по релаксационным характеристикам. Решение этой задачи и является предметом настоящей работы.

Следует заметить, что применение модели Рауза к олигомерам не вполне правомерно, поскольку считают [6], что понятие “олигомер” относится к цепям, длина которых не превышает величины кинетического сегмента. С этих позиций олигомерную цепь нельзя представить в виде нескольких звеньев цепи Рауза. Предлагаемое описание относится скорее к относительно небольшим полимерным цепям. Но поскольку такие объекты не определены, будем рассматривать их как олигомеры.

РЕЛАКСАЦИЯ ДЕФОРМАЦИИ ЦЕПИ

В соответствии с известными результатами релаксация деформации цепи, состоящей из n звеньев и выведенной из состояния равновесия, описывается системой из n уравнений:

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

где x_i – координата i -го звена, причем релаксационные характеристики звеньев, обусловленные разницей в коэффициентах трения, т.е. их взаимодействием со средой, описываются параметром τ_i . Решение системы (2) позволяет найти уравнения движения для всех звеньев цепи, а также изменение длины цепи $L = x_n - x_1$, если заданы начальные условия. В качестве таковых можно принять следующие: $L(0) = 1$, $x_i(0) = (i-1)/(n-1)$.

Решение системы (2) в виде комбинации экспонент для релаксации длины цепи

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

(h_i – спектр времен релаксации) определяется корнями $z_i = \tau_i p_i$ многочлена [7]:

$$D_n = \begin{vmatrix} z_1 - 1 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 1 & z_2 - 2 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & z_{n-1} - 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

Преобразование определителя D_n приводит к определителю B_n , который задается формулой

$$B_n = \begin{vmatrix} z_1 - 2 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & z_2 - 2 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & z_3 - 2 & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & z_{n-1} - 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & z_n - 1 \end{vmatrix} = (z_1 - 2)B_{n-1} - B_{n-2} \quad (4)$$

Таким образом,

$$D_n = (z_1 - 1)B_{n-1} - B_{n-2} = B_n + B_{n-1} = 0 \quad (5)$$

Численное решение уравнения (5) легко получить благодаря тому, что определитель B_n может быть представлен в виде рекуррентного ряда

$$\begin{aligned} B_1 &= z_n - 1 \\ B_2 &= (z_{n-1} - 2)B_1 - 1 \\ B_3 &= (z_{n-2} - 2)B_2 - B_1 \\ \dots & \\ B_i &= (z_i - 2)B_{i-1} - B_{i-2} \\ \dots & \\ B_n &= (z_1 - 2)B_{n-1} - B_{n-2} \end{aligned} \quad (6)$$

Решение уравнения (3) позволяет получить $n-1$ корней $p_1, p_2, \dots, p_i, \dots$, представляющих собой обратные значения времен релаксации ($p_i = \lambda_i^{-1}$), характеризующих релаксационное поведение всей цепи.

Следует отметить, что хотя для коротких олигомерных цепей вязкоупругие характеристики могут быть получены прямо решением системы (2), представляется целесообразным рассмотреть влияние структуры цепи на спектральные характеристики. Это обусловлено тем, что вопрос о корреляции между спектром времен релаксации и структурой полимерных цепей является ключевым при установлении связи, например, между ММР и релаксационными свойствами. Структуру можно промоделировать путем введения в олигомерную цепь звеньев с разными коэффициентами трения. Таким образом может быть рассчитан спектр времен релаксации и установлена его связь со структурой цепи.

В случае идентичных звеньев полученный результат в точности описывается формулой (1), причем спектр времен релаксации (коэффициенты h_i в экспоненциальном разложении) также соответствует известному решению

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

для нечетных значений i ; для четных значений $h_i = 0$.

На рис. 1 приведены расчетные спектры времен релаксации, $h_i(\lambda_i)$ для цепей длиной 12 и 17 в сопоставлении с приведенными выше формулами. Как видно, расчеты в точности дают известный результат, который меняется в том случае, когда звенья цепи оказываются неэквивалентными.

На рис. 2 показаны зависимости p_i от номера i в раузовских координатах для цепей, на концах

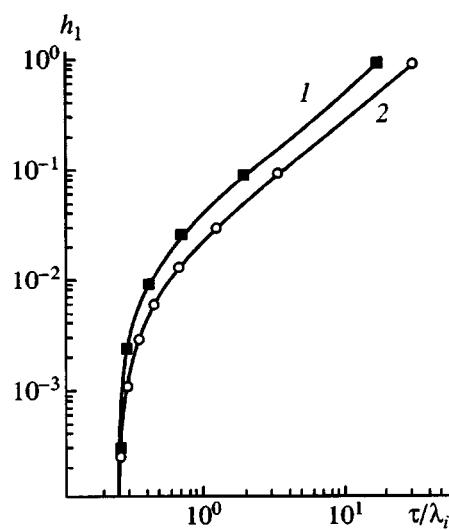


Рис. 1. Корреляция между величинами времени релаксации λ_i и предэкспоненциального множителя h_i для 17- (1) и 12-звенных цепей (2).

которых имеются звенья (типа “а”; немодифицированным звеньям припишем тип “б”), с более высоким значением коэффициента трения, величина которого выражается через отношение τ_a/τ , где τ характеризует релаксационные свойства б-звеньев раузовской цепи. Как видно, максимальное время λ_{\max} релаксации значительно возрастает, причем тем в большей степени, чем выше коэффициент трения концевого звена. Вместе с тем в области низких значений времен релаксации отклонение от раузовской зависимости оказывается незначительным. В табл. 1 в качестве примера приведены величины релаксационных мод для пятизвенной цепи с модифицированными концевыми звеньями. Как видно, самая высокочастотная мода p_4 меняется незначительно (менее чем на 10%). Более существенно меняются p_3 (около

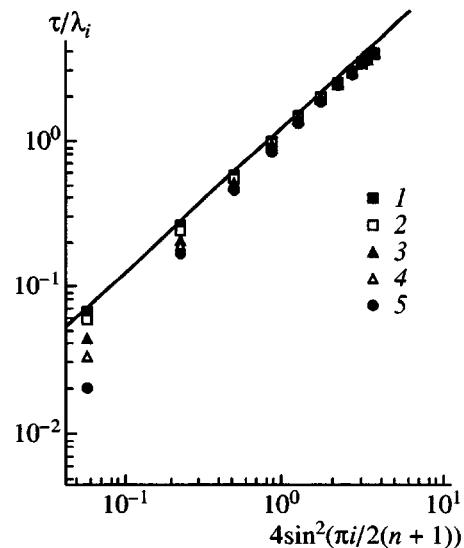


Рис. 2. Зависимость времени релаксации от номера моды для цепей с модифицированным концевым звеном. $\tau_a/\tau = 1$ (1), 5 (2), 10 (3), 100 (4) и 1000 (5).

30%) и p_2 (в ~3 раза). Самая низкочастотная мода p_1 изменяется почти на 4 порядка. Этот результат можно рассматривать как свидетельство тесной связи величины моды с релаксационной характеристикой олигомерного звена: p_3 отражает подвижность звеньев “б”, расположенных между “а” и “б”; максимальное время релаксации, или мода p_1 , характеризует движение концевых звеньев цепи “а”. При этом надо учитывать, что, как и в случае немодифицированной раузовской цепи, четные члены входят в сумму с нулевым статистическим весом (табл. 1). По мере уменьшения подвижности звеньев “а” их вклад в релаксацию цепи возрастает от 0.947 до 1.

Зависимость максимального времени релаксации от длины цепи также меняется (рис. 3). Так,

Таблица 1. Релаксационные свойства пятизвенной цепи а-б-б-б-а

τ_a/τ	τp_1	h_1	τp_2	h_2	τp_3	h_3	τp_4	h_4
1	0.381	0.9472	1.382	0	2.618	0.0528	3.618	0
2	0.219	0.985	1.000	0	2.281	0.015	3.500	0
5	0.095	0.9975	0.755	0	2.105	0.0025	3.445	0
10	0.049	0.9995	0.671	0	2.051	0.0005	3.429	0
100	0.005	1.000	0.595	0	2.005	0.000	3.416	0
1000	0.0005	1.000	0.587	0	2.000	0.000	3.414	0

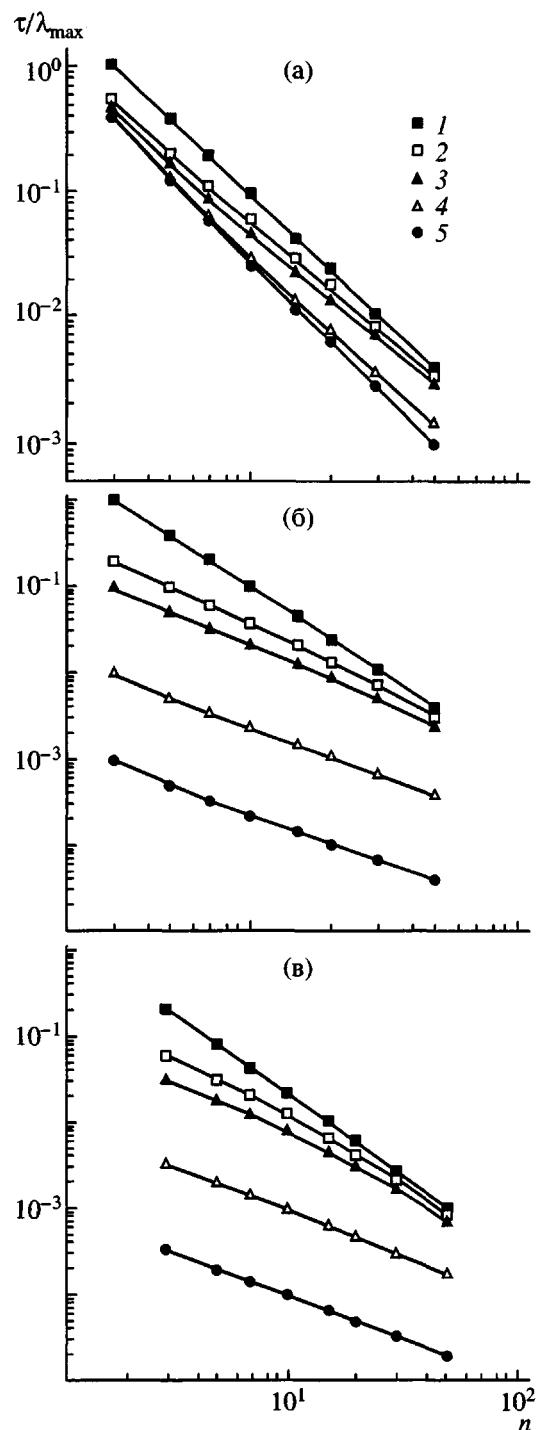


Рис. 3. Зависимость максимального времени релаксации λ_{\max} от длины цепи с одним (а, в) и двумя (б) модифицированными концевыми звеньями. а и б – релаксация деформации, в – релаксация напряжения. $\tau_a/\tau = 1$ (1), 5 (2), 10 (3), 100 (4) и 1000 (5).

если в случае эквивалентных звеньев эта зависимость близка к квадратичной, то при наличии одного концевого звена с более высоким коэффициентом трения зависимость сначала ослабевает,

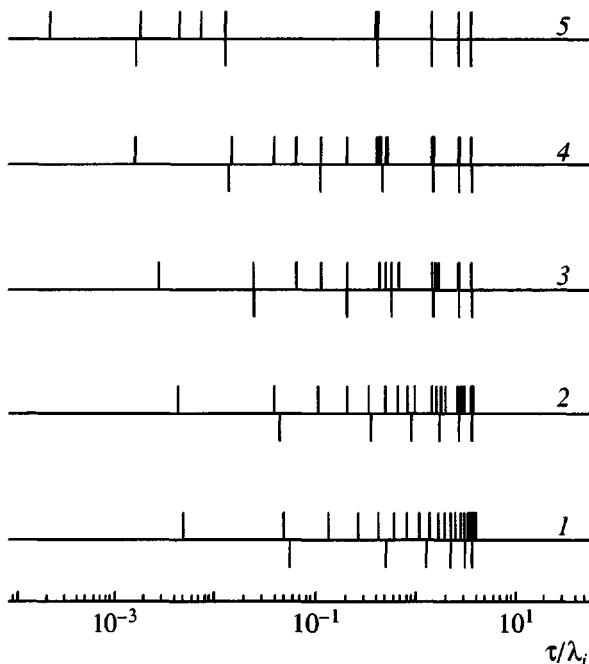


Рис. 4. Релаксационные моды для одно- (ниже прямых) и четырехблочных цепей (выше прямых) структуры а-(б-б-б-б-б-а)_m. $\tau_a/\tau = 1$ (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4) и 100 (5).

затем снова увеличивается (рис. 3а). В том случае, когда модифицированы оба концевых звена, показатель степени, определяющий соотношение между длиной цепи и максимальным временем релаксации, падает, приближаясь к единице, когда коэффициент трения (τ_a/τ) достигает значений 1000 (рис. 3б). Такая тенденция легко объяснима, поскольку в последнем случае релаксационное поведение молекулы определяется не ее цепная природа, а подвижность концевых звеньев.

Введение в середину цепи звеньев с повышенным значением коэффициента трения (типа "а") приводит к существенному изменению набора релаксационных мод. Как видно из данных, приведенных на рис. 4, рост числа таких звеньев, разбивающих цепь на блоки, состоящие из звеньев с низким значением коэффициента трения, увеличивает общее число мод. Однако более высокочастотные моды группируются в "пакеты", т.е. образуют группы с близким значением времени релаксации, причем тем более близким, чем выше значение коэффициента трения звеньев типа "а" (рис. 4). В спектре времен релаксации, характеризующем разновозрастную цепь, трудно провести отнесение тех или иных мод к определенным звеньям. Включение в цепь звеньев "а", мало отличи-

чающихся по своей релаксационной способности от основных ($\tau_a/\tau = 2$), позволяет выделить “пакеты” мод, которые, хотя и различаются по своей величине, но заметно группируются около тех значений, которые наличествовали в исходном блоке. Как показано на рис. 4, сближение этих мод происходит тем сильнее, чем выше значение τ_a/τ . В пределе рост длины цепи приводит к тому, что число мод становится меньшим, чем общее число звеньев, поскольку высокочастотные моды попросту сливаются.

Сравнение многоблочных цепей с “одноблочной” (рис. 5) показывает, что высокочастотные моды группируются около тех значений, которые характерны для соответствующего блока. Число мод, входящих в “пакет”, оказывается равным числу блоков. (На рис. 5 приведены данные для $\tau_a/\tau = 2$ специально, чтобы можно было различить входящие в пакет компоненты). Таким образом, звенья с высоким коэффициентом трения как бы изолируют блоки друг от друга, и в любой цепи можно выделить те моды, которые характеризуют звенья с различными релаксационными свойствами. На рис. 6 представлены частотные характеристики 17-звенной цепи с различной структурой. Как видно, даже сравнительно слабое изменение релаксационных свойств звеньев (система 2, для нечетных звеньев $\tau_a/\tau = 2$) вызывает существенные изменения: минимальное время релаксации увеличивается, просматривается образование двух “пакетов” релаксационных мод в высокочастотной области. Если цепь модифицирована таким образом, что между звеньями типа “а” (даже с более высоким значением $\tau_a/\tau = 100$) находятся три подвижных звена (система 3), то минимальное время релаксации меняется слабо по сравнению с раузовской цепью (система 1). Это означает, что минимальное время релаксации характеризует высокоподвижное звено, находящееся между такими же звеньями. Уменьшение подвижности соседних звеньев (системы 4 и 5) ведет к резкому смещению минимального времени релаксации в низкочастотную область. Таким образом, каждая мода может быть отнесена к звену определенного типа с учетом его ближайшего окружения. В свою очередь самые низкочастотные моды характеризуют малоподвижные звенья, причем влияние высокочастотной составляющей на этой зависимости мало сказывается: системы 3–5, содержащие в цепи одинаковое число звеньев “а” ($\tau_a/\tau = 100$), демонстрируют один и тот же набор низкочастотных мод (четыре, по-

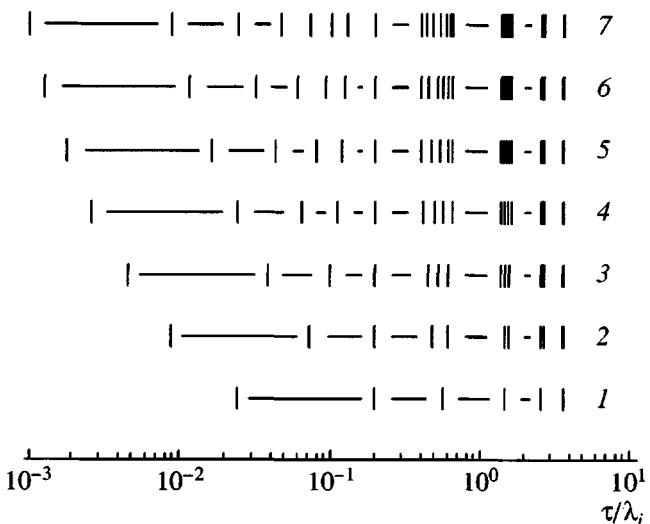


Рис. 5. Релаксационные моды для структуры $a-(b-b-b-b-b-a)_m$. $\tau_a/\tau = 2$. Цифрами обозначена величина m .

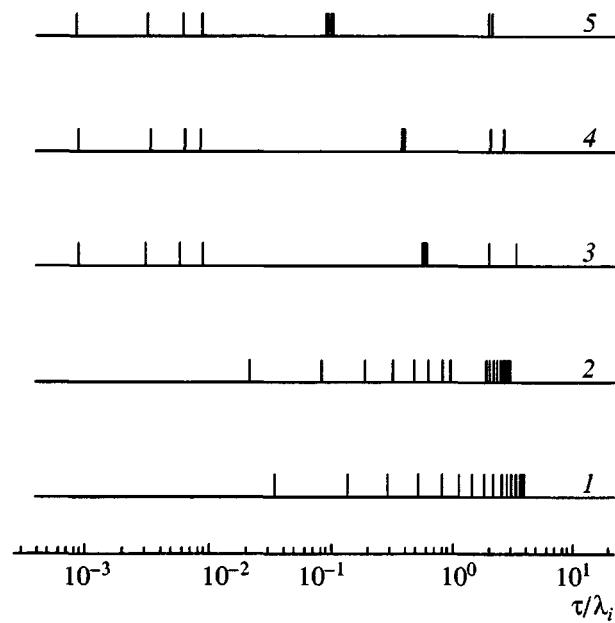
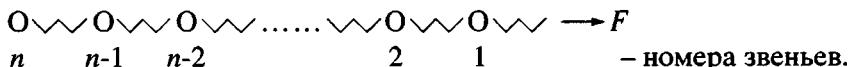


Рис. 6. Релаксационные моды для цепей с различной структурой: 1 – 1-(1-1-1-1)₃-1-1-1-1; 2 – 2-(1-2-1-2)₃-1-2-1-2; 3 – 100-(1-1-1-100)₃-1-1-1-100; 4 – 100-(1-2-1-100)₃-1-2-1-100; 5 – 100-(1-10-1-100)₃-1-10-1-100. Цифрами обозначена величина τ_a/τ .

скольку четыре блока). Отметим, что “пакетирования” в этом случае не наблюдается.

РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЯ

Рассмотрим теперь релаксацию цепи, выведенной из состояния равновесия приложенной к первому звену силой F .



В схеме символ O обозначает элемент трения, $\swarrow \searrow$ – упругий элемент звена цепи.

Модель предполагает, что сила F приложена мгновенно через пружину с модулем упругости E ; релаксация напряжения на пружине обеспечивается движением цепи.

В этом случае смещение звеньев x_i описывается системой из $n + 1$ уравнений

$$\begin{aligned} \tau_1 \dot{F} &= -F + E(x_1 - x_2) \\ \tau_1 \dot{x}_1 &= \frac{F}{E} - x_1 + x_2 \\ \tau_2 \dot{x}_2 &= x_1 - 2x_2 + x_3 \\ &\dots \\ \tau_i \dot{x}_i &= x_{i-1} - 2x_i + x_{i+1} \\ &\dots \\ \tau_n \dot{x}_n &= x_{n-1} - x_n, \end{aligned} \tag{7}$$

где E – модуль упругости элемента Максвелла (для простоты предполагается, что эта величина одна и та же для всех звеньев, в то время как их

различие по временам релаксации обусловлено разницей в коэффициентах трения, т.е. их взаимодействием со средой). Начальные условия: $F(0) \equiv F_0 = 1$, $x_i(0) = 0$.

Решение системы (7) для релаксации напряжения

$$F = F_0 \sum_{i=1}^n h_i \exp\{-p_i t\}$$

в виде комбинации экспонент определяется корнями $z_i = \tau_i p_i$ многочлена

$$D_n = \left| \begin{array}{cccccc} z_1 - 1 & E & -E & 0 & 0 \dots 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{E} & z_1 - 1 & 1 & 0 & 0 \dots 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & z_2 - 2 & 1 & 0 \dots 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \dots 1 & z_{n-1} - 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \dots 0 & 1 & z_n - 1 \end{array} \right| = 0, \tag{8}$$

преобразование которого дает

$$D_n = z_1 B_n = 0 \tag{9}$$

При этом, как и выше, B_n находим, используя рекуррентное соотношение (6).

На рис. 7 показана зависимость показателей экспонент от номера моды для эквивалентных звеньев цепи. Казалось бы, такие системы должны показывать полное соответствие формуле (1). Однако, как видно из приведенных на рисунке результатов, с уменьшением величины времени релаксации и ростом n полученная зависимость только асимптотически стремится к функции (1); для больших значений отклонения весьма значительны, причем в сторону увеличения λ_i .

В табл. 2 приведены величины p_i для некоторых значений n .

Как видно, минимальное значение времени релаксации λ_{min} близко к значению $\tau/4$, как это и должно быть для модели Рауза. И при этом только $1/3$ всех величин λ_i оказывается больше τ .

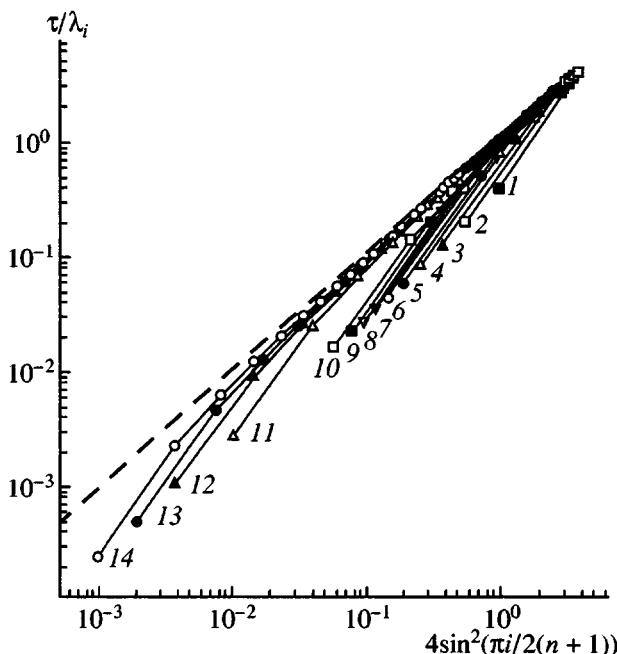


Рис. 7. Зависимость времени релаксации от номера моды i для релаксации напряжения. $i = 2$ (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5), 7 (6), 8 (7), 9 (8), 10 (9), 12 (10), 30 (11), 50 (12), 70 (13) и 100 (14). Штриховая линия – уравнение (1).

Таблица 2. Спектр времен релаксации напряжения для цепей длиной n

i	p_{1i}	h_{1i}	p_{2i}	h_{2i}	p_{3i}	h_{3i}	p_{4i}	h_{4i}	p_{5i}	h_{5i}	p_{6i}	h_{6i}	p_{7i}	h_{7i}	p_{8i}	h_{8i}	p_{9i}	h_{9i}	p_{10i}	h_{10i}
1	1	1	0.38	0.72	0.20	0.65	0.12	0.43	0.08	0.36	0.06	0.30	0.04	0.26	0.03	0.23	0.03	0.21	0.02	0.19
2			2.62	0.28	1.55	0.24	1.00	0.33	0.69	0.30	0.50	0.27	0.38	0.24	0.30	0.22	0.24	0.20	0.20	0.18
3					3.25	0.16	2.35	0.18	1.71	0.21	1.29	0.21	1.00	0.20	0.79	0.19	0.64	0.18	0.53	0.16
4							3.53	0.05	2.83	0.11	2.24	0.13	1.79	0.15	1.45	0.15	1.20	0.14	1.0	0.14
5									3.68	0.03	3.14	0.07	2.62	0.09	2.18	0.11	1.83	0.12	1.55	0.12
6										3.77	0.02	3.34	0.04	2.89	0.06	2.49	0.07	2.15	0.09	
7												3.83	0.01	3.48	0.03	3.09	0.05	2.73	0.06	
8														3.86	0.01	3.58	0.02	3.25	0.04	
9																3.89	0	3.65	0.02	
10																		3.91	0	

Соотношение между величинами времени релаксации и предэкспоненциальными множителями (спектр времен релаксации) оказывается также отличным от того, что характерно для раузовской релаксации деформации, рассмотренной выше: четные члены, как и нечетные, имеют ненулевое значение. Соответствующие данные приведены на рис. 8. Как видно, в области малых времен величина h_i возрастает с повышением λ_i . С увеличением длины цепи проявляется тенденция выхода этой зависимости на предел, т.е. проходит корреляция между этими величинами. Данный факт согласуется с известным результатом для релаксации напряжения длинных цепей в модели Рауза: релаксационный спектр обычно представляется в виде "ящика" от минимального до максимального времени релаксации.

Пользуясь значениями полученных времен релаксации λ_i (в единицах τ) и их спектром (h_i), несложно рассчитать средние значения $\langle \lambda \rangle_n$ и $\langle \lambda \rangle_w$,

$$\langle \lambda \rangle_n = \sum_{i=1}^n h_i \lambda_i, \quad \langle \lambda \rangle_w = \frac{\sum_{i=1}^n h_i \lambda_i^2}{\sum_{i=1}^n h_i \lambda_i} \quad (10)$$

Эти величины приведены в табл. 3, а их зависимость от n – на рис. 9.

Как и в модели Рауза, значения $\langle \lambda \rangle_n$ пропорциональны длине цепи, тогда как зависимость $\langle \lambda \rangle_w$ и λ_{\max} от длины цепи является более сильной: в по-

следнем случае практически выполняется соотношение, характерное для модели Рауза: $\lambda_{\max} \propto n^2$.

Поскольку коэффициенты h_i тем больше, чем выше значение времени релаксации, очевидно,

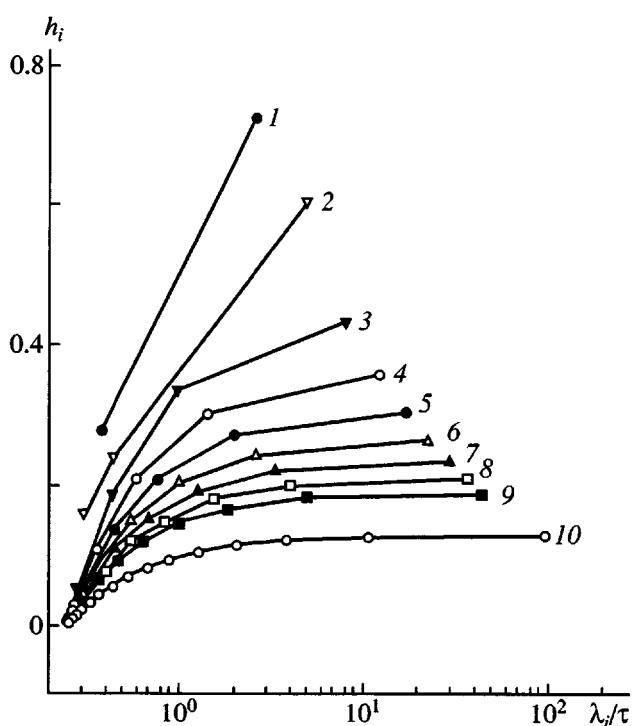


Рис. 8. Корреляция между величинами времени релаксации λ_i и предэкспоненциального множителя h_i для цепей различной длины в режиме релаксации напряжения. $i = 2$ (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5), 7 (6), 8 (7), 9 (8), 10 (9) и 15 (10).

Таблица 3. Значения средних времен релаксации

n	$\langle \lambda \rangle_n$	$\langle \lambda \rangle_w$	$\gamma = \langle \lambda \rangle_w / \langle \lambda \rangle_n$	λ_{\max}	$\langle \lambda \rangle_n^*$	$\langle \lambda \rangle_w^*$	$\langle \lambda \rangle_w^{**}$
2	2.0	2.50	1.25	2.62	1.91	2.62	2.62
3	3.02	4.77	1.46	5.05	3.06	5.05	5.05
4	3.99	7.47	1.87	8.29	3.90	7.64	7.48
5	5.0	11.0	2.20	12.34	4.83	11.36	11.20
6	6.01	15.20	2.53	17.21	5.76	15.82	15.66
7	6.97	19.83	2.85	22.88	6.83	20.24	21.81
8	8.01	25.55	3.19	29.32	7.82	26.14	25.81
9	9.08	32.03	3.53	36.63	8.84	32.88	32.56
10	10.10	39.13	3.87	44.84	9.95	39.73	40.0
12	12.03	54.12	4.50	63.25	11.80	55.15	54.63
15	14.97	82.35	5.50	97.09	14.74	83.64	82.95

что роль малых времен в определении средних значений нивелируется. Действительно, значения средних величин времен релаксации, вычисленные только с учетом $\lambda_i > \tau$, близки к вычисленным точно (в табл. 3 эти величины обозначены

звездочкой). Нивелировка значений h_i для больших величин λ_i дает возможность оценивать средние значения времени релаксации (по крайней мере, $\langle \lambda \rangle_w$) без учета спектра, а именно как $\langle \lambda \rangle_w \sim \frac{\sum_i \lambda_i^2}{\sum_i \lambda_i}$,

ограничиваясь при этом только теми членами ряда, значение которых больше τ . Возможность такого подхода подтверждается данными табл. 3 (последний столбец).

Введение звеньев с более высоким коэффициентом трения приводит к тем же эффектам, которые проявляются в режиме релаксации деформации: увеличение максимального времени релаксации, ослабление его зависимости от длины цепи (рис. 3в), "пакетирование" высокочастотных мод.

Таким образом, режим релаксации напряжения проявляет те же свойства олигомерных цепей, что и режим релаксации деформации. Некоторая количественная разница в наборе релаксационных мод в низкочастотной области обусловлена тем, что подвижность одного из концевых звеньев в первом случае оказывается ограниченной. Действительно, введение концевого звена, характеризуемого величиной $\tau_a/\tau = 100$, в режиме релаксации деформации дает тот же набор релаксационных мод, что и цепь с эквивалентными звеньями, но в режиме релаксации напряжения (табл. 4).

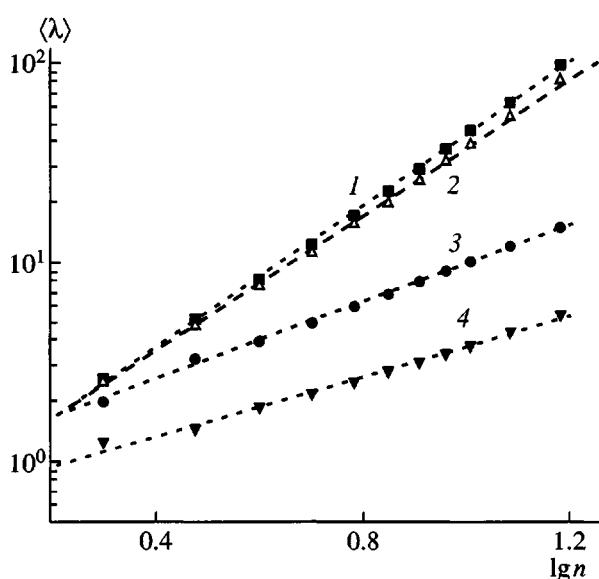


Рис. 9. Зависимость среднего времени релаксации от длины цепи в режиме релаксации напряжения. 1 – максимальное время релаксации λ_{\max} ; 2 – средневзвешенное время $\langle \lambda \rangle_w$; 3 – среднечисленное время $\langle \lambda \rangle_n$; 4 – их отношение, характеризующее ширину распределения спектра.

Таблица 4. Моды λ_i релаксации деформации и напряжения

i	Значения λ_i при	
	релаксации деформации цепи из 12 звеньев; первое звено менее подвижно, $\tau_a/\tau = 100$	релаксации напряжения цепи из 11 звеньев
1	0.019	0.019
2	0.166	0.166
3	0.449	0.449
4	0.847	0.847
5	1.330	1.330
6	1.864	1.864
7	2.406	2.407
8	3.920	3.920
9	3.365	3.365
10	3.709	3.709
11	3.926	3.926

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты интересно сравнить с данными по релаксационной характеристике высокомолекулярных полимеров. Обычно считают, что вследствие большой длины цепей релаксационный спектр можно рассматривать как непре-

рывный. Однако немногие попытки анализа указывают на то, что релаксационные свойства (частотная зависимость релаксационного модуля упругости) адекватно описываются ограниченным набором мод, число которых тем больше, чем выше ММ полимера, однако это увеличение далеко не пропорционально. Так, согласно данным [8], корреляция между числом мод и ММ выражается в виде логарифмической зависимости (рис. 10). Спектр времен релаксации также не описывается моделями Рауза или Дои-Эдвардса. Например, в работе [8] наблюдали немонотонное увеличение предэкспоненциального множителя с ростом времени релаксации: член с максимальным временем входит с меньшим статистическим весом, чем предыдущий. Возможно, что эти особенности имеют то же происхождение, что и в случае олигомеров: результат релаксационной неэквивалентности звеньев цепей. Такая неэквивалентность может быть понята в рамках модели сетки физических связей. Согласно этим представлениям, некоторые из звеньев цепи связаны с другими макромолекулами долгоживущими физическими узлами. Их разрушение сопровождается диссипацией энергии, что равносильно значению коэффициента трения существенно более высокому, чем для звеньев, не входящих в такие узлы. Таким образом, при решении задачи по установлению связи между релаксационными характеристиками полимера и его ММР необходимо принять во внимание возможность релаксационной неоднородности полимерных цепей.

Как показано в настоящей работе, наличие звеньев с различными релаксационными характеристиками проявляется как набор релаксационных мод. Казалось бы, это позволяет считать справедливым развивающий в течение десятилетий подход Бартенева [9], который связывает определенные времена релаксации с определенными молекулярными группами. Однако очевидно, что такая связь не может быть простой и однозначной. Действительно, выше показано, что на положение моды в частотной шкале влияет не только релаксационная характеристика звена, но и то, в каком окружении находится звено, и не только ближние, но более удаленные по цепи соседи оказывают влияние на величину времени релаксации данной моды. А достаточно протяженная последовательность однотипных звеньев демонстрирует раузовское поведение: число различающихся мод соответствует числу звеньев в этой последовательности (рис. 4–6).

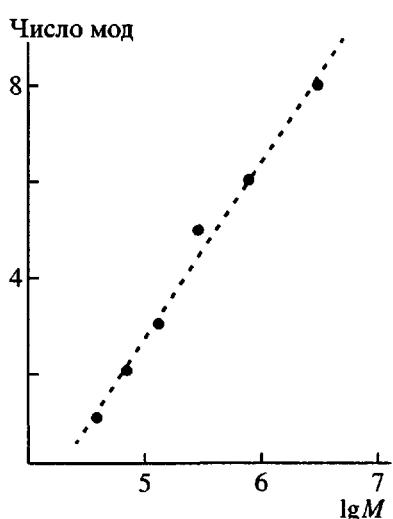


Рис. 10. Корреляция между ММ и числом мод спектра BSW по данным [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rouse P.E.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 7. P. 1272.
2. *Каргин В.А., Слонимский Г.Л.* // Докл. АН СССР. 1948. Т. 62. № 2. С. 239.
3. *Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
4. *Дой М., Эдвардс С.* Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998.
5. *Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е.* Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
6. *Межиковский С.М., Аринштейн А.Э.* // Полимеры 2000. М.: ИХФ РАН, 2000. Т. 1. С. 102.
7. *Камке Э.* Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Физматгиз, 1961.
8. *Baumgartel M., Schausberger A., Winter H.H.* // Rheol. Acta. 1990. V. 29. № 3. P. 400.
9. *Бартенев Г.М., Бартенева А.Г.* Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.

The Kargin–Slonimskii–Rouse Model for Oligomer Relaxation**T. F. Irzhak, L. I. Kuzub, and V. I. Irzhak**

*Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka Branch, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—An algorithm of finding the relaxation parameters of oligomeric chains within the framework of the Kargin–Slonimskii–Rouse model is developed. This algorithm makes it possible to analyze chains whose structure is nonuniform as to its relaxation characteristics. The maximum relaxation times are shown to be different under strain and stress relaxation regimes. The presence of elements with significantly different relaxation characteristics in the chain reduces the number of relaxation modes because of the packet formation effect, wherein high-frequency relaxation modes approach each other and even merge.