

**УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК****539.199****ДИНАМИКА СЛАБО СВЯЗАННЫХ ЛИНЕЙНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ***B. N. Покровский*

(Московский экономико-статистический институт)

**СОДЕРЖАНИЕ**

<b>Введение</b>	87
1. Низкочастотные моды теплового движения макромолекул	88
1.1. Модель гауссовых субцепей. 1.2. Макромолекула в неразбавленной системе. 1.3. Динамика макромолекулы в одномолекулярном приближении. 1.4. Корреляционные функции и времена релаксации. 1.5. Подвижность макромолекулы. 1.6. Релаксационные уравнения.	
2. Вязкоупругость неразбавленных полимеров	106
2.1. Напряжения при деформировании. 2.2. Динамический модуль и времена релаксации. 2.3. Вязкоупругость разбавленных смесей полимеров. 2.4. Зависимость от концентрации, температуры и длины макромолекул. 2.5. Нелинейные эффекты при течении.	
<b>Заключение</b>	119
<b>Список литературы</b>	120

**Введение**

Полимеры отличаются от других веществ размерами своих молекул, которые справедливо называют макромолекулами, поскольку они состоят из тысяч и десятков тысяч атомов (молекулярный вес до  $10^6$  и более) и в распрямленном состоянии имеют макроскопическую длину (до  $10^{-4}$  см). Атомы в пределах макромолекулы прочно соединены друг с другом валентными связями в единое целое, а в полимерных веществах между атомами различных макромолекул действуют более слабые ван-дер-ваальсовые силы и при температурах выше характерных для вещества температур стеклования и кристаллизации полимерную систему (в этих условиях: концентрированный раствор или расплав полимера — полимерную жидкость) можно рассматривать как систему слабо связанных макромолекул. При возбуждении системы (механическом или тепловом) макромолекулы легко меняют своих соседей, но целостность каждой макромолекулы не нарушается.

Структура полимерных жидкостей более сложна по сравнению со структурой твердых тел и низкомолекулярных жидкостей и вместе с тем имеет черты тех и других: наблюдается порядок атомов в пределах одной макромолекулы и хаос в расположении центров масс отдельных макромолекул и их частей. Замечательно, что и по механической реакции полимерные системы сочетают упругость твердого тела и текучесть жидкости: их поведение определяют [1] как вязкоупругое. Это свойство является одним из проявлений медленных (со временем релаксации до 1 с и более) релаксационных процессов, которые

связывают прежде всего с релаксацией отдельной макромолекулы в системе [2, 3]. В течение последних 20 — 30 лет группы исследователей вели активные поиски позиции, с точки зрения которой можно было бы понять и описать неравновесные явления в полимерах с единой точки зрения. История поисков изобилует драматическими моментами и поучительна: немало неудачных гипотез — гипотез, которые, тем не менее, помогли понять особенности поведения полимеров, — было отвергнуто, однако далее представлен не исторический очерк, а обзор текущих результатов и анализ современного состояния проблемы.

Понимание ситуации к 1986 г. было зафиксировано в монографии Дои и Эдвардса [3], однако интенсивное исследование динамики полимеров не прекращалось, и в настоящее время картина поведения перепутанных линейных полимеров может быть существенно уточнена. Теорию неравновесных явлений в полимерах еще нельзя признать полностью завершенной. Тем не менее исследователи приближаются, по-видимому, к однозначному пониманию особенностей теплового движения макромолекулы в неразбавленных полимерных системах, что позволяет на этой основе сформулировать теорию неравновесных явлений в рассматриваемых системах.

## 1. Низкочастотные моды теплового движения макромолекул

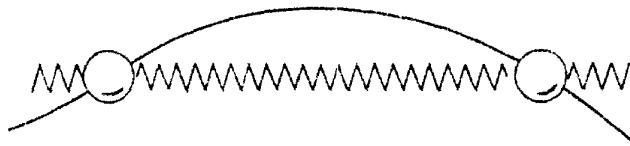
Особенности строения полимерной системы приводят к особенностям теплового движения составляющих ее макромолекул по сравнению с тепловым движением атомов и молекул в жидкостях и твердых телах. Наиболее наглядно эти особенности проявляются как эффект локализации: зависимость среднего смещения имеет монотонный, но нелинейный характер (см. далее раздел 1.5): макромолекула локализована около своего начального положения.

Обсуждение динамики макромолекулы начинаем со способа схематизации и описания отдельной макромолекулы.

**1.1. Модель гауссовых субцепей.** Статистическая теория длинных цепей, разработанная с большими подробностями и изложенная в ряде монографий [4 — 6], определяет равновесные средние величины, характеризующие макромолекулярный клубок в целом, в частности, среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы  $\langle R^2 \rangle_0$  или среднеквадратичный радиус инерции  $\langle S^2 \rangle_0$  как функции микропараметров макромолекулы. Независимо от химического строения достаточно длинная макромолекула вследствие тепловых флюктуаций сворачивается в клубок, так что  $\langle R^2 \rangle_0$  оказывается пропорциональным длине макромолекулы  $M$ :

$$\langle R^2 \rangle_0 \sim M,$$

Описание макромолекулы с помощью одной величины — среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулами  $\langle R^2 \rangle_0$  или среднеквадратичного радиуса  $\langle S \rangle_0$  — не всегда оказывается достаточным. Для очень длинных макромолекул используется вслед за пионерскими работами [7, 8] более детальный, но также макроскопический и универсальный способ описания, при котором макромолекула разбивается на  $N$  субцепей длиной  $M/N$  каждая. Координаты концов макромолекулы и точек разделения субцепей, которые представляют макромолекулу, последовательно нумеруем от 0 до  $N$  и обозначаем



$r^0, r^1, \dots, r^N$  (рис. 1). Предполагая, что каждая из субцепей также является достаточно длинной, и может быть описана так же, как вся цепь, записываем равновесную функцию распределения вероятности положения всех бусинок макромолекулы

$$W(r^0, r^1, \dots, r^N) = C \exp(-\mu A_{\alpha\gamma} r^\alpha r^\gamma), \quad (1.1)$$

где

$$\mu = 3/2b^2 = 3N/2\langle R^2 \rangle_0, \quad (1.2)$$

а матрица  $A$  имеет вид

$$\begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 2 & -1 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{vmatrix}. \quad (1.3)$$

Отметим, что при указанном описании свободная энергия макромолекулы имеет вид

$$F(r^0, r^1, \dots, r^N) = \mu T A_{\alpha\gamma} r^\alpha r^\gamma$$

и определяет силу, действующую на узел с номером  $v$  с точностью до членов первого порядка по  $r$ ,

$$K_i^v = -\partial F / \partial r_i^v = -2\mu T A_{vv} r_i^v. \quad (1.4)$$

Возможны различные обобщения модели гауссовых субцепей: если необходимо учесть дополнительную жесткость цепи на изгиб, следует добавить взаимодействие между отдаленными узлами, и матрица (1.3) заменится, например, пятидиагональной матрицей; возможен учет конечной растяжимости субцепей, для чего в (1.4) следует добавить члены более высокого порядка по  $r$ , и т.д.

При вычислении равновесных и неравновесных характеристик макромолекулярного клубка удобно использовать новые координаты, вводимые соотношениями

$$r^\beta = Q_{\beta\alpha} \vec{\rho}^\alpha, \quad \vec{\rho}^\alpha = Q_{\alpha\gamma}^{-1} r^\gamma \quad (1.5)$$

и такие, что квадратичная форма в выражении (1.1) приобретает диагональный вид, так что

$$Q_{\lambda\mu} A_{\lambda\gamma} Q_{\gamma\beta} = \lambda_\mu \delta_{\mu\beta}.$$

В соответствии с традицией новые переменные называем далее нормальными координатами.

Легко видеть, что определитель матрицы (1.3) равен нулю, поэтому одно из собственных значений, пусть  $\lambda_0$ , всегда равно нулю. Нормальная координата, соответствующая нулевому собственному значению

$$\rho^0 = Q_{0\gamma}^{-1} r^\gamma,$$

пропорциональна координате центра масс макромолекулярного клубка

$$\mathbf{q} = \frac{1}{N+1} \sum_{\alpha=0}^N \mathbf{r}^\alpha.$$

Рассматривая поведение макромолекулы, удобно использовать систему координат с началом в центре масс системы. В этом случае имеются только  $N$  нормальных координат, пронумерованных от 1 до  $N$ .

Теперь функция распределения (1.1), нормированная на единицу, в нормальных координатах приобретает вид

$$W(\vec{\rho}^1, \vec{\rho}^2, \dots, \vec{\rho}^N) = \prod_{\gamma=1}^N \left( \frac{\mu \lambda_\gamma}{\pi} \right)^{3/2} \exp(-\mu \lambda_\gamma \vec{\rho}^\gamma \vec{\rho}^\gamma). \quad (1.6)$$

Матрица преобразования  $Q$  может быть выбрана различным образом, в частности, может быть ортогональной и нормированной. В этом случае собственные значения (см., например, [9]) при больших значениях  $N$  и малых номерах имеют вид

$$\lambda_\alpha = (\pi\alpha/N)^2 \quad \alpha = 0, 1, 2, \dots \ll N. \quad (1.7)$$

В случае ортогонального преобразования соотношение между нормальной координатой, соответствующей нулевому собственному значению, и координатой центра масс цепи записывается как

$$\vec{\rho}^0 = \frac{1}{(N+1)^{1/2}} \sum_{\alpha=1}^N \mathbf{r}^\alpha. \quad (1.8)$$

В силу своей универсальности рассмотренная модель играет фундаментальную роль в теории равновесных и неравновесных свойств полимеров. При  $N = 1$  модель субцепей превращается в простейшую модель гибкой макромолекулы — гантель с двумя бусиками, связанными пружиной. Эта модель была введена и использована Кунами [10] для первоначального обсуждения особенностей динамики макромолекулы в потоке.

Отметим, что приведенные выше результаты справедливы для свободной невзаимодействующей бестелесной цепи, которая является весьма полезной идеализацией. Однако мономеры макромолекулы взаимодействуют друг с другом, и это взаимодействие между мономерами одной макромолекулы приводит прежде всего к тому, что части макромолекулы не могут занимать объем, уже занятый другими частями, т.е. вероятности последовательных шагов не оказываются уже статистически независимыми, как предполагается при нахождении указанных выше функций распределения вероятности и средне-

квадратичного значения расстояния между концами макромолекулы. Для рассмотренной модели субцепей функция распределения в равновесии с учетом потенциала взаимодействия частиц может быть представлена в виде

$$W = C \exp(-\mu A_{\alpha\gamma} \mathbf{r}^\alpha \mathbf{r}^\gamma - T^{-1} U), \quad (1.9)$$

где  $C$  — постоянная нормировки,  $U$  — энергия боковых взаимодействий, мерой которых является второй вириальный коэффициент  $B$  [11]. Учет взаимодействия приводит к изменению среднеквадратичного расстояния  $\langle R^2 \rangle$  по сравнению с невозмущенными размерами, характеризующими бестелесную макромолекулу  $\langle R^2 \rangle_0 = Nb^2$ . Рассматриваемая величина с учетом соображений размерности может быть представлена в форме

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2 f(N, B/b^3). \quad (1.10)$$

Это обстоятельство оказывается особенно существенным при изучении разбавленных растворов полимеров, поведение которых обсуждается в работах [11—15].

**1.2. Макромолекула в неразбавленной системе.** Обратимся теперь к концентрированному раствору или расплаву полимера. Полагаем, что система содержит  $n$  одинаковых макромолекул в единице объема. Положение каждой макромолекулы может быть определено, так же как и ранее, заданием некоторых, выбранных на равном, но не малом расстоянии точек вдоль макромолекулы, которые далее, так же как и раньше, будем называть частицами. Если для описания положения макромолекулы выбрана  $N + 1$  точка, то для описания состояния всей системы необходимо  $3n(N + 1)$  координат. Состояние системы определяется функцией распределения всех частиц, которая в равновесии имеет вид

$$W = C \exp \left( -\mu \sum_a A_{\alpha\gamma} \mathbf{r}^\alpha \mathbf{r}^\gamma - \frac{U}{T} \right), \quad (1.11)$$

где  $\mathbf{r}^\alpha$  — координата  $\alpha$ -й бусинки макромолекулы с номером  $a$ , или, короче, координата точки  $\alpha$ ;  $\mu$  и матрица  $A$  определяются формулами (1.2) и (1.3). Потенциальная энергия "бокового" взаимодействия цепей зависит от разности координат всех частиц системы.

Особый интерес вызывает вопрос о функции распределения для одной макромолекулы и средних размерах макромолекулярного клубка в системе.

Среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы является теперь, в отличие от случая, рассмотренного в первом параграфе (см. формулу (1.10)), функцией трех параметров

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2 f(N; B/b^3, nb^3), \quad (1.12)$$

где  $b$  — среднее расстояние между соседними по цепи частицами,  $B$  — второй вириальный коэффициент. Число макромолекул связано с концентрацией полимера в растворе  $c$  соотношением

$$n = 6,026 \cdot 10^{23} c/M \cdot \text{см}^{-3}.$$

В разбавленном растворе макромолекулярные клубки существуют независимо друг от друга. При этом влияние параметра  $nb^3$  в формуле (1.12) несущественно. С увеличением концентрации полимера расстояние между центрами клубков  $d$  уменьшается, и при соотношении

$$d = 2\langle S^2 \rangle^{1/2}, \quad (1.13)$$

где  $\langle S^2 \rangle$  — среднее значение квадрата радиуса гирации, макромолекулярные клубки начинают эффективно перекрываться. Это условие определяет критическую молекулярную массу при заданной концентрации или критическую концентрацию раствора при заданной молекулярной массе, при которых начинается перекрывание.

При дальнейшем повышении концентрации полимера макромолекулярные клубки проникают друг в друга. При этом, как было показано [16, 17], средние размеры клубков приближаются к своим невозмущенным размерам, т.е. к размерам, которые они имели бы в  $\Theta$ -растворителе (рис. 2).

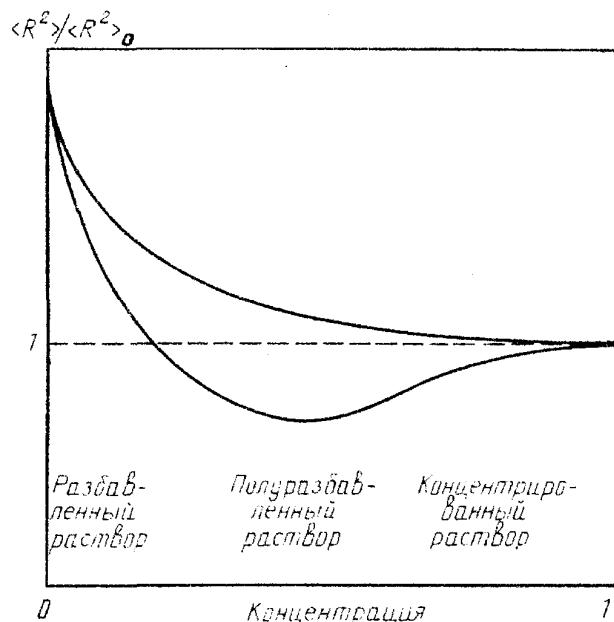


Рис. 2. Схематическая зависимость средних размеров макромолекулярного клубка от концентрации полимера. Для примера взята макромолекула в хорошем растворителе, так что при малых концентрациях  $\langle R^2 \rangle / \langle R^2 \rangle_0 > 1$ . Кривые демонстрируют два варианта зависимости

При концентрациях, близких к предельным ( $c \rightarrow 1$ ), система макромолекулярных клубков становится пространственно однородной; в каждой точке системы находятся части различных макромолекул, молекулярные клубки перепутаны. В этом случае объемные взаимодействия экранируются [2] и клубок становится идеальным, иными словами, размеры клубков в неразбавленной системе совпадают с размерами идеальных клубков. Это подтверждается непосредственным измерением размеров макромолекулярных клубков в концентрированных растворах и расплавах (см. обзоры [18, 19]). При этом результат интегрирования функции (1.11) по координатам частиц всех макромолекул кроме избранной имел бы вид

$$W = C \exp(-\mu A_{\gamma\gamma} \mathbf{r}^\gamma \mathbf{r}^\gamma), \quad (1.14)$$

где  $\mu$  по-прежнему определено выражением (1.2).

Перепутанность макромолекулярных клубков в концентрированной системе приводит к специальному топологическому взаимодействию макромолекул в системе, к образованию узлов и переплетений. Это взаимодействие особенно значительно проявляется в неравновесных явлениях.

При объяснении динамических явлений в полимерах неоднократно высказывались предположения о структуре системы как о некоторой сетке с узлами, обладающими некоторым временем жизни, и характеризующейся некоторым расстоянием между соседними узлами [19]. Модификацией этого

представления является теория, постулирующая некоторый внутренний масштаб, как диаметр трубки, внутри которой возможны перемещения — рептации макромолекулы, однако внутренний масштаб системы не обнаруживается никоим образом, кроме как в динамических явлениях, и его существование должно быть скорее следствием теории, чем ее исходным пунктом. Рассматриваемая далее теория не основывается на предположении о внутреннем масштабе, и предполагается, что средний размер клубка  $\langle R^2 \rangle$  и плотность числа макромолекул  $n$  (или концентрация  $c$ ) являются наиболее существенными параметрами системы.

Мы не обсуждаем здесь пространственные корреляционные функции, которые были введены [2, 16] для более детального описания структуры системы и относительного положения мономерных звеньев, поскольку они оказываются несущественными при описании динамики системы в рассматриваемом, несомненно грубом приближении.

**1.3. Динамика макромолекулы в одномолекулярном приближении.** Далее рассматриваем движение макромолекулы в описанной системе при деформировании, когда задан постоянный тензор градиентов скорости

$$\nu_{ij} = \partial v_i / \partial x_j,$$

так что частица, которая находится в точке  $r_j^\alpha$ , увлекается средней скоростью  $\nu_{ij} r_j^\alpha$ , что приводит к растяжению макромолекулярного клубка при деформировании системы. Далее будем использовать также обозначения для симметризованного и антисимметризованного градиента скорости соответственно:  $\gamma_{ij} = (1/2)(\nu_{ij} + \nu_{ji})$ ,  $\omega_{ij} = (1/2)(\nu_{ij} - \nu_{ji})$ .

При рассмотрении сравнительно медленных движений концентрированных растворов и расплавов полимеров каждую макромолекулу схематизируем  $N + 1$  линейно связанными броуновскими частицами, так что систему можно рассматривать как суспензию взаимодействующих  $n(N + 1)$  броуновских частиц, взвешенных в вязкой "мономерной" жидкости. В этом случае уравнения коллективного движения всей совокупности макромолекул являются системой стохастических марковских уравнений, которая для медленных движений может быть записана в виде

$$m \frac{d^2 r_i^{\alpha\alpha}}{dt^2} = B_{\alpha\alpha, b\beta} (r_i^{b\beta} - \nu_{ij} r_j^{b\beta}) - 2\mu T A_{c\gamma} r_i^{\alpha\gamma} - \frac{\partial U}{\partial r_i^{\alpha\alpha}} + \phi_i^{\alpha\alpha}(t), \quad (1.15)$$

где  $r_i^{\alpha\alpha}$  — координата частицы с номером  $\alpha$ , принадлежащей макромолекуле с номером  $a$ ;  $m$  — масса броуновской частицы, ассоциированной с куском макромолекулы длиной  $M/N$ . Первое слагаемое справа — сила гидродинамического увлечения, определяемая через матрицу  $B_{\alpha\alpha, b\beta}$ , вообще говоря, всеми броуновскими частицами системы, второе слагаемое определяет силы со стороны соседних по цепи броуновских частиц, третье слагаемое — силы непосредственного взаимодействия всех броуновских частиц и последнее слагаемое определяет случайную тепловую силу, статистические свойства которой, как обычно, определяются так, чтобы равновесные значения вычисляемых величин совпадали с заранее известными. Силы внутримолекулярного трения (внутренняя вязкость или кинетическая жесткость), возникающие при де-

формировании макромолекулярного клубка [13, 14], опущены в силу их малости по сравнению с другими силами.

При воздействии на некоторую часть системы возбуждается вся совокупность броуновских частиц, и поэтому при изучении поведения системы при механических воздействиях следует рассматривать коллективное движение всех частиц, как описывают, например, движение совокупности атомов в твердых телах, и задача состоит, прежде всего, в отыскании нормальных координат полимерной системы, т.е. переменных, меняющихся независимо друг от друга.

С учетом особенностей рассматриваемой системы (сильное взаимодействие по цепи и слабое взаимодействие между макромолекулами) процедура установления нормальных координат может быть выполнена в два этапа. На первом этапе определяется динамика одной макромолекулы в окружении остальных, влияние которых учитывается не только через усредненные характеристики. Возможность введения такого, как говорят, одномолекулярного приближения основана по сути на фундаментальном экспериментальном факте, который заключается в том, что величины, характеризующие поведение полимерной системы, проявляют четкую и однозначную зависимость от длины макромолекул. Затем, на втором этапе, определяются нормальные координаты отдельной макромолекулы.

Для того чтобы реализовать первый этап, необходимо в системе стохастических уравнений (1.15) исключить все переменные, кроме переменных, относящихся к избранной макромолекуле. Такая процедура, если судить по имеющимся попыткам ее рассмотрения [20 – 22], оказывается не очень простой, однако до проведения вычислений можно представить вид полученного результата. Требования линейности по координатам и скоростям и ковариантности определяют [23] общий вид уравнения динамики выделенной макромолекулы

$$m \frac{d^2 r_i^\alpha}{dt^2} = \int_0^\infty \beta(s) (\dot{r}_i^\alpha - v_{ij} \dot{r}_j^\alpha)_{t-s} ds - \int_0^\infty \varphi(s) (\dot{r}_i^\alpha - \omega_{ij} \dot{r}_j^\alpha)_{t-s} ds - 2\mu T A_{\alpha\gamma} \ddot{r}_i^\gamma + \phi_i^\alpha(t). \quad (1.16)$$

Принципиальной особенностью записанного уравнения является наличие последействующих сил сопротивления-увлечения — первое и второе слагаемые с памятью, что подтверждается непосредственным рассмотрением этой задачи [21]. Следовало бы также записать эти слагаемые в виде нелокальных выражений, поскольку возбуждение непосредственно через цепь распространяется на расстояние  $\langle R^2 \rangle$  — величину, большую по сравнению с размером рассматриваемой броуновской частицы, что для упрощения не делаем, но далее будут указаны последствия возможного нелокального представления. При формулировании уравнения (1.16) сделано также непринципиальное допущение, что каждая частица цепи находится в одинаковой изотропной ситуации. Третье слагаемое справа в уравнении (1.16) изображает упругие силы, действующие на каждую броуновскую частицу со стороны соседних по цепи частиц и обеспечивающие целостность макромолекулы. Эти силы принимаются такими же, как для случая разбавленных растворов, но при этом "боковые" взаимодействия не учитываются в силу соображений, изложенных в предыдущем разделе.

Уравнение (1.16) является общей записью линейного по координатам и скоростям уравнения динамики отдельной макромолекулы. Однако функции

памяти  $\beta(s)$  и  $\varphi(s)$  не могут быть определены из общих соображений: для этого необходимо выполнить вычисления, как, например, в [21], или же использовать простые модельные соображения, как было сделано в работах [24, 25], изложенных далее.

Первое слагаемое из (1.16) изображает силу сопротивления-увлечения частицы при деформировании системы

$$F_i^\alpha = - \int_0^\infty \beta(s)(\dot{r}_i^\alpha - \nu_{ij} r_j^\alpha)_{t-s} ds. \quad (1.17)$$

Каждую броуновскую частицу цепи (кроме первой и последней, что несущественно для длинных цепей), можно представить как частицу, находящуюся в клетке из гибких упругих прутьев (рис. 3), погруженных в "моно-мерную" жидкость. При таком представлении сопротивление на движущуюся частицу может быть разделено на два слагаемых: сопротивление, оказываемое вязкой жидкостью с коэффициентом  $\zeta$  и вязкоупругая реакция прутьев, обусловленная переплетением окружающих макромолекул. В простом случае одного времени релаксации

$$\beta(s) = 2\zeta\delta(s) + (\zeta/\tau)Be^{-s/\tau}. \quad (1.18)$$

В этом выражении введены: время релаксации окружающей среды, которое, как увидим далее (см. раздел 2.2), оказывается характерным временем релаксации макромолекулярного клубка, что свидетельствует о самосогласованности теории; коэффициент  $B$  является мерой увеличения коэффициента трения частицы, связанного с тем, что при медленных движениях частица волочит хвост из окружающих макромолекул. При учете этого эффекта и рассмотрении окружения — концентрированного раствора полимера — как нелокальной жидкости для малой броуновской частицы, найдено [26], что мера сопротивления увеличивается с увеличением длин макромолекул, окружающих избранную, как

$$B \sim M^\delta, \quad \delta > 2. \quad (1.19)$$

Для достаточно длинных цепей  $B \gg 1$ . Оценка показателя степени, таким образом, является, конечно, грубой и должна быть уточнена.

Второе слагаемое в (1.16) изображает силу внутримолекулярного сопротивления, возникающую при изменении формы макромолекулярного клубка. Этот эффект в рассматриваемом случае, в отличие от случая разбавленного раствора, связан с перепутанностью макромолекул и сопротивлением при движении частиц друг от друга (рис. 4). Сила сопротивления может быть представлена в линейном по координатам и скоростям виде

$$G_i^\gamma = - \int_0^\infty \varphi(s)(\dot{r}_i^\gamma - \omega_{ik} r_k^\gamma)_{t-s} ds, \quad (1.20)$$

где

$$\varphi(s) = (\zeta/\tau)Ee^{-s/\tau}. \quad (1.21)$$

Времена релаксации в выражениях для функций памяти (1.18) и (1.21) одинаковы, поскольку и то и другое определяется макромолекулами окружения.

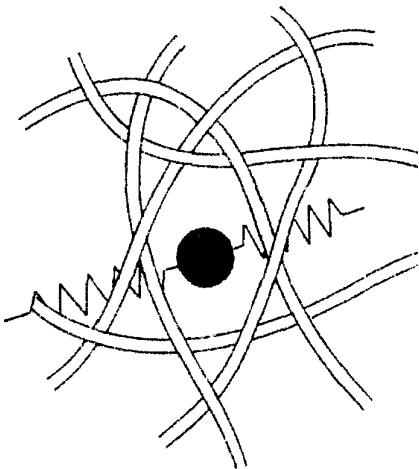


Рис. 3. Бусинка в клетке: при движении бусинки возникает сила сопротивления от "мономерной" жидкости и вязкоупругая реакция прутьев "клетки"

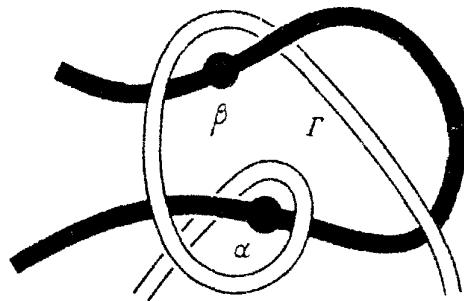


Рис. 4. Механизм "внутримолекулярного" трения: при относительном движении точек  $\alpha$  и  $\beta$  одной макромолекулы цепь  $\Gamma$  деформируется, что приводит к дополнительной диссипации энергии

Записанное уравнение является обобщением уравнения динамики макромолекулы в разбавленном растворе: вместо эффективной вязкой жидкости, в которой движется броуновская частица, в случае концентрированного раствора рассматривается эффективная вязкоупругая жидкость — появляется представление о микровязкоупругости. Естественно, что если времена релаксации в функциях (1.18), (1.21) малы по сравнению с характерным временем релаксации макромолекулы, то уравнение (1.16) переходит в уравнение движения макромолекулы в вязкой жидкости, используемое [15] для описания динамики разбавленных растворов полимеров.

В нормальных координатах, к которым переходим по правилу (1.5), система уравнений для броуновских частиц (1.16) приобретает вид

$$m \frac{d^2 \rho_i^\nu}{dt^2} = - \int_0^\infty \beta(s) (\dot{\rho}_i^\nu - \nu_{ij} \rho_j^\nu)_{t-s} ds - \int_0^\infty \varphi(s) (\dot{\rho}_i^\nu - \omega_{ij} \rho_j^\nu)_{t-s} ds - \\ - 2T\mu\lambda_\nu \rho_i^\nu + Q_{\alpha\nu} \phi_i^\alpha(t). \quad (1.22)$$

Собственные значения  $\lambda_\nu$  определяются соотношением (1.7). В уравнении (1.22) должны быть определены статистические свойства случайной силы, которую можно определить так, что  $\langle \phi_i^\alpha(t) \rangle = 0$ . Момент второго порядка

$$K_{ij}^{\alpha\gamma}(t, t') = Q_{\nu\alpha} Q_{\beta\gamma} \langle \phi_i^\nu(t) \phi_j^\beta(t') \rangle \quad (1.23)$$

зависит от градиентов скорости и может быть разложен в ряд по этой величине. Член первого порядка не может в общем случае удовлетворить условиям симметрии при перестановке аргументов функции (1.23), и поэтому он должен быть исключен из рассмотрения. Поэтому корреляционная функция с точностью до членов первого порядка по градиентам скорости имеет такой же вид, как в равновесном или, иначе говоря, стационарном случае:

$$K_{ij}^{\alpha\gamma}(t, t') = K_\alpha(t - t') \delta_{\alpha\gamma} \delta_{ij}$$

Коррелятор случайных сил определяется из требования, чтобы в равновесии моменты скоростей и координат имели известный вид. Для рассматриваемого простого случая фурье-преобразование коррелятора не зависит от номера моды

$$K(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} K(s) e^{i\omega s} = 2T \operatorname{Re} B[\omega], \quad (1.24)$$

где одностороннее фурье-преобразование функции обозначаем квадратными скобками:

$$B[\omega] = \beta[\omega] + \varphi[\omega]. \quad (1.25)$$

Для функций, определяемых соотношениями (1.18) и (1.21), имеем

$$\begin{aligned} \beta[\omega] &= \xi \left( 1 + \frac{B}{1 - i\omega\tau} \right), \\ \varphi[\omega] &= \frac{\xi E}{1 - i\omega\tau}. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Уравнение (1.22) с определением случайной силы может быть положено как первое приближение (линейность по координатам и скоростям, линейность по градиентам скорости) в основу неравновесных явлений в неразбавленных полимерах. При этом исключаются эффекты, связанные с нелинейными слагаемыми, такие, например, как указанные де Женом [27] рептации, которые появляются при учете различия подвижности частицы вдоль и поперек цепи, что может быть описано с помощью слагаемых порядка выше первого в последовательной теории движения макромолекулы в неразбавленной системе, и, прежде чем обращаться к этому эффекту, следует рассмотреть эффекты, определяемые линейными членами.

Система уравнений (1.22), которая далее будет представлена в другом виде как система уравнений (1.53), при  $v = 1, 2, \dots$  определяет низкочастотные моды теплового движения системы слабо взаимодействующих макромолекул.

**1.4. Корреляционные функции и времена релаксации.** Средние размеры и форма макромолекулярного клубка в деформируемой системе описывается совокупностью корреляционных моментов

$$\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle = \int W(\rho) \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \{d\rho\},$$

которые в равновесии, как легко можно установить по функции (1.6), имеют вид

$$\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle_0 = (1/2\mu\lambda_\alpha) \delta_{ik}. \quad (1.27)$$

Как в разбавленном, так и в неразбавленном растворе макромолекула в среднем образует сферически-симметричный клубок. При деформировании системы форма и размеры макромолекулярных клубков меняются.

При вычислении моментов исходим [23] из уравнения (1.22), которое удобно переписать в виде

$$\begin{aligned} \rho_i^\alpha(t) = & \int_0^\infty [\chi_\alpha(s)Q_{\gamma\alpha}\phi_i^\gamma(t-s) + \\ & + (\mu_\alpha(s)\nu_{il}(t-s) + \pi_\alpha(s)\omega_{il}(t-s))\rho_l^\alpha(t-s)]ds, \end{aligned} \quad (1.28)$$

где функции  $\chi_\alpha(s)$ ,  $\mu_\alpha(s)$  и  $\pi_\alpha(s)$  определяются своими фурье-преобразованиями

$$\begin{aligned} \chi_\alpha[\omega] &= (2T\mu\lambda_\alpha - m\omega^2 - i\omega B[\omega])^{-1}, \\ \mu_\alpha[\omega] &= \beta[\omega]\chi_\alpha[\omega], \quad \pi_\alpha[\omega] = \varphi[\omega]\chi_\alpha[\omega] \end{aligned} \quad (1.29)$$

и равны нулю при  $s \rightarrow 0$  и  $s \rightarrow \infty$ .

Дифференцируя выражение (1.28) по времени и интегрируя по частям с учетом свойств подынтегральных функций, находим

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_i^\alpha(t) = & \int_0^\infty [\dot{\chi}_\alpha(s)Q_{\gamma\alpha}\phi_i^\gamma(t-s)ds + \\ & + (\dot{\mu}_\alpha(s)\nu_{il}(t-s) + \dot{\pi}_\alpha(s)\omega_{il}(t-s))\rho_l^\alpha(t-s)]ds. \end{aligned} \quad (1.30)$$

При итерации выражений (1.28) и (1.30) можно получить разложение нормальных координат и скоростей броуновских частиц в ряд по малым градиентам скоростей среды, а затем, перемножая и усредняя, установить выражение для любых комбинаций. Ниже выписаны вычисленные таким способом [23] моменты координат и скоростей, которые используются при вычислении тензора вычислений

$$\begin{aligned} \langle \rho_i^\alpha(t)\rho_k^\alpha(t) \rangle &= M_\alpha(0) + 2 \int_0^\infty \mu_\alpha(s)M_\alpha(s)\gamma_{ik}(t-s)ds, \\ \langle \dot{\rho}_i^\alpha(t)\dot{\rho}_k^\alpha(t) \rangle &= \frac{T}{m}\delta_{ik} + 2 \int_0^\infty \dot{\mu}_\alpha(s)\dot{M}_\alpha(s)\gamma_{ik}(t-s)ds, \\ \langle \rho_i^\alpha(t)\dot{\rho}_k^\alpha(t) \rangle &= M_\alpha(0)\omega_{ki}(t) + \\ & + \int_0^\infty [\mu_\alpha(s)\dot{M}_\alpha(s) + \dot{\mu}_\alpha(s)M_\alpha(s)]\gamma_{ik}(t-s)ds, \\ \langle \rho_i^\alpha(t)\dot{\rho}_k^\alpha(t-s) \rangle &= M_\alpha(s)\omega_{ki}(t-s) + \\ & + \int_0^\infty [\dot{\mu}_\alpha(u)M_\alpha(s+u) + \mu_\alpha(s+u)\dot{M}_\alpha(u)]\gamma_{ik}(t-s-u)du. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Моменты выписаны с точностью до членов первого порядка по градиентам скорости. Для вычисления членов второго и следующих порядков следует использовать другую процедуру, описанную в разделе 1.6.

Для вычисления моментов (1.31) необходимо знать функции  $\mu_\alpha(s)$  и  $M_\alpha(s)$  и их производные. Одностороннее фурье-преобразование функции  $\mu_\alpha(s)$  задано выражениями (1.29). Другая функция определена как корреляционная функция координат

$$M_\alpha(s)\delta_{ik} = \langle \rho_i^\alpha(t)\rho_k^\alpha(t-s) \rangle \quad (1.32)$$

со значением (1.27) при  $s = 0$ .

Выражение для одностороннего фурье-преобразования устанавливается из (1.28) и (1.30) с помощью флюктуационно-диссипативного соотношения (1.24) и имеет вид

$$M_\alpha[\omega] = \frac{1}{2\mu\lambda_\alpha} \frac{B[\omega] - i\omega}{2T\mu\lambda_\alpha - m\omega^2 - i\omega B[\omega]}. \quad (1.33)$$

Записанное выражение справедливо для произвольной функции  $B[\omega]$ , однако при восстановлении корреляционной функции будем исходить из выражения (1.26), обусловленного рассмотренной в предыдущем разделе простой моделью. При этом для рассматриваемой модели инерционные силы, действующие на броуновские частицы, несущественны, и поэтому далее можно пренебречь массой, но в окончательных выражениях появляется функция неотрицательного аргумента

$$E(t) = \lim_{m \rightarrow 0} e^{-\zeta t/m} = \begin{cases} 1 & t = 0, \\ 0 & t > 0, \end{cases} \quad (1.34)$$

$$\dot{E}(t) = -2\delta(t).$$

Реализация вычислений при

$$B[\omega] = \zeta \left( 1 + \frac{B+E}{1-i\omega\tau} \right)$$

в безынерционном случае ( $m = 0$ ) определяет [28] выражения

$$M_\alpha(t) = \frac{1}{2\mu\lambda_\alpha} \frac{1}{\tau_\alpha^+ - \tau_\alpha^-} (S_\alpha^+ e^{-t/2\tau_\alpha^+} - S_\alpha^- e^{-t/2\tau_\alpha^-}),$$

$$\mu_\alpha(t) = \frac{1}{\tau_\alpha^+ - \tau_\alpha^-} (T_\alpha^+ e^{-t/2\tau_\alpha^+} - T_\alpha^- e^{-t/2\tau_\alpha^-}), \quad (1.35)$$

$$T_\alpha^\pm = (1+B)\tau_\alpha^R - \tau_\alpha^\mp, \quad S_\alpha^\pm = (1+B+E)\tau_\alpha^R - \tau_\alpha^\mp.$$

Выражения (1.35) содержат два набора релаксации макромолекулярного клубка  $\tau_\alpha^+$  и  $\tau_\alpha^-$ , определяемые соотношением

$$2\tau_\alpha^\pm = \tau_\alpha \pm (\tau_\alpha^2 - 2\tau\tau_\alpha^R)^{1/2}, \quad (1.36)$$

$$\tau_\alpha = \frac{\tau}{2} + (1+B+E)\tau_\alpha^R,$$

где  $\tau_\alpha^R = \tau^*/\alpha^2$  — раузовские времена релаксации — времена релаксации макромолекулы в вязкой жидкости.

Теперь времена релаксации определяются дополнительно кроме характерного времени релаксации Рауза еще тремя параметрами: —  $\tau$  — временем релаксации среды, которое является некоторым затравочным временем релаксации;  $B$  — мерой увеличения коэффициента трения частицы, связанного с тем, что при медленном движении среди цепей частица волочит хвост из окружающих макромолекул, и  $E$  — коэффициентом внутренней вязкости, обусловленным сопротивлением деформированию клубка из-за запутанности его окружающими макромолекулами. Величины  $B$ ,  $E$  и  $\tau$  увеличиваются с увеличением длины макромолекул окружения.

Интересен также еще более простой случай, когда величиной  $\zeta$  можно пренебречь по сравнению с величинами  $\zeta B$  и  $\zeta E$ . Однако переход к пределу непосредственно в выражении (1.33) привел бы к неправильному результату: необходимо в этом случае соблюдать порядок перехода к предельным значениям: вначале  $m \rightarrow 0$ , затем  $\zeta \rightarrow 0$ , что приводит к результату

$$M_\alpha(t) = \frac{1}{2\mu\lambda_\alpha} [(B + E) \frac{\tau_\alpha^R}{\tau_\alpha} e^{-t/2\tau_\alpha} + \frac{\tau}{2\tau_\alpha} E(t)],$$

$$\mu_\alpha(t) = B \frac{\tau_\alpha^R}{\tau_\alpha} (e^{-t/2\tau_\alpha} - E(t)).$$
(1.37)

Записанные выше выражения позволяют по формулам (1.31) вычислить любые интересующие нас моменты. Например, находим, что после возмущения одновременные моменты координат приближаются (случай  $m = 0$ ,  $\zeta = 0$ ,  $\zeta B \neq 0$ ) к своему равновесному значению по закону

$$\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle = (1/2\mu\lambda_\alpha) \delta_{ik} + \Delta_{ik}^\alpha e^{-t/\tau_\alpha}. \quad (1.38)$$

Заметим, что в простых случаях оптическая анизотропия полимерных систем непосредственно связана [28] с разностями моментов координат  $\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle - \langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle_0$ , так что в экспериментах по двулучепреломлению можно наблюдать релаксацию моментов и оценивать набор времен релаксаций. Анализ ситуации [28] подтверждает соответствие описываемого теорией закона релаксации экспериментальным наблюдениям.

**1.5. Подвижность макромолекулы.** Имеются существенные различия в тепловом движении макромолекулы в разбавленном растворе и макромолекулы в расплаве (среди других макромолекул). В первом случае макромолекула движется как броуновская частица в вязкой жидкости, и ее смещение определяется стандартным образом

$$\langle \Delta q^2 \rangle = 6D_0 t \quad (1.39)$$

через коэффициент диффузии, который обратно пропорционален подвижности макромолекулярного клубка. Для протекаемой молекулы без объемных эффектов

$$D_0 \sim T/M.$$

Рассмотрим теперь тепловое движение макромолекулы при учете ограничений на движение со стороны других макромолекул [25]. При вычислении подвижности макромолекулы рассматриваем случай термодинамического рав-

новесия, когда градиенты скорости отсутствуют, а силы типа сил внутренней вязкости не проявляются, так что при рассмотрении можно исходить из уравнения динамики (1.16), в котором опущено второе слагаемое в правой части, и использовать полученные ранее выражения для моментов.

Вычислим среднеквадратичное смещение центра масс диффундирующей макромолекулы за время  $t$ , исходя из выражения

$$\langle \Delta \mathbf{q}^2 \rangle = \int_0^t \int_0^t \langle \dot{\mathbf{q}}(s) \dot{\mathbf{q}}(u) \rangle ds du, \quad (1.40)$$

что сводится к вычислению временной корреляционной функции скоростей

$$\langle \dot{\rho}_i^0(s) \dot{\rho}_k^0(u) \rangle = (1 + N) \langle \dot{q}_i(s) \dot{q}_k(u) \rangle.$$

Обращаясь теперь к выражению для этой функции (1.31) и рассматривая простой безынерционный случай, когда

$$B[\omega] = \zeta + \frac{\zeta B}{1 + i\omega\tau},$$

находим выражение для смещения центра масс макромолекулы

$$\langle \Delta \mathbf{q}^2 \rangle = \frac{6T\tau}{\zeta NB} \left( \frac{t}{\tau} + 1 - e^{-tB/\tau} \right). \quad (1.41)$$

Значение смещения как функция отношения  $t/\tau$  приведено на рис. 5 при значении  $B = 100$ .

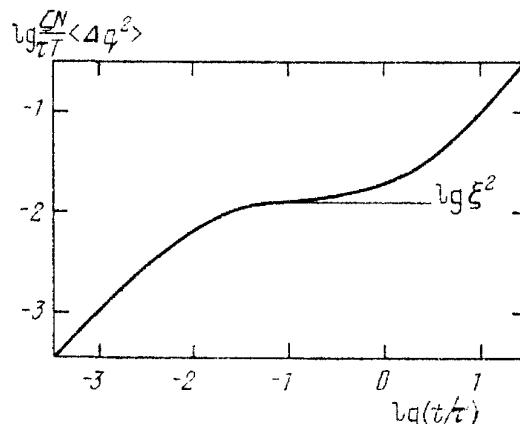


Рис. 5. Смещение центра масс макромолекулы, вычисленное по формуле (1.41), демонстрирует существование масштаба локализации макромолекулы  $\xi$

При малых временах наблюдения  $t \ll \tau/B$  выражение для смещения имеет вид

$$\langle \Delta \mathbf{q}^2 \rangle = (6T/N\zeta)t$$

и совпадает с выражением (1.39), записанным для смещения протекаемой макромолекулы в вязкой жидкости. В этом случае ограничения со стороны других макромолекул оказываются несущественными и выражение для коэффициента диффузии имеет вид коэффициента диффузии протекаемой макромолекулы в соответствующей "мономерной" вязкой жидкости

$$D_0 = T/N\zeta.$$

При значении времени  $\tau/B$  подвижность макромолекулы резко падает, при этом смещение остается неизменным в течение некоторого времени наблюдения и равным

$$\langle \Delta q^2 \rangle = \frac{6T\tau}{N\zeta B} = \frac{\langle R^2 \rangle_0 \tau}{\pi^2 \tau^* B} = \frac{2}{\pi^2} \langle R^2 \rangle_0 \chi = \xi^2. \quad (1.42)$$

Таким образом, в теории появляются характерное время  $\tau/B$  и характерный масштаб — возникает эффект локализации. Безразмерная величина  $\chi$  имеет смысл отношения квадрата удвоенного характерного масштаба к среднеквадратичному расстоянию между концами макромолекулы

$$\chi = \frac{\tau}{2B\tau^*} = \frac{\pi^2}{8} \frac{(2\xi)^2}{\langle R^2 \rangle_0} \approx \frac{(2\xi)^2}{\langle R^2 \rangle_0}. \quad (1.43)$$

Можно ожидать, что величина  $\xi$  является характеристикой системы цепей и не зависит от длин макромолекул, образующих систему  $M$ , поэтому

$$\chi \sim M^{-1}.$$

При больших временах наблюдения  $t \gg \tau$  ситуация меняется. В этом случае существенную роль играют ограничения со стороны соседних макромолекул, и формула (1.41) определяет выражение для смещения

$$\langle \Delta q \rangle = (6T/N\zeta B)t.$$

Отсюда следует, что в рассматриваемой ситуации движение пробной цепи связано также с движением соседних макромолекул, и коэффициент диффузии определяется как длиной пробной макромолекулы  $M$ , так и длинами макромолекул окружения  $M_0$ :

$$D \sim M_0^{-2} M^{-1}. \quad (1.44)$$

Значение коэффициента диффузии для длинных цепей мало, при этом может возникнуть конкурирующий механизм подвижности, определяющий иную зависимость коэффициента диффузии от длины макромолекулы. Следует принять во внимание, что частица, представляющая часть макромолекулы, находящейся среди других макромолекул, обладает анизотропией подвижности: движение бусинки вдоль цепи облегчено по сравнению с движением в перпендикулярном направлении. Это обстоятельство может быть учтено введением анизотропии локальной подвижности или более грубо введением "трубки" с конечным диаметром  $2\xi$  ( $\xi$  определено формулой (1.42)), образованной окружающими макромолекулами, так что оказываются возможными только движения макромолекулы вдоль "трубки", так называемые рептации [27]. В этом случае коэффициент диффузии макромолекулы не зависит от длин окружающих макромолекул [27]

$$D \sim M_0^0 M^{-2}. \quad (1.45)$$

Таким образом, при больших временах наблюдения проявляются два конкурирующих механизма смещения макромолекулы с коэффициентами диффузии (1.44) и (1.45). Изучение подвижности макромолекулы с длиной  $M$  среди химически подобных, но более коротких макромолекул с длиной  $M_0$  дает возможность различить два указанных механизма, которые определяют различную зависимость коэффициента самодиффузии макромолекулы от длины

$$D \sim M^{-3}, \quad D \sim M^{-2}. \quad (1.46)$$

Понятно, что для достаточно длинных макромолекул механизм смещения через "рептации" будет преобладать, что действительно обнаруживается в экспериментах [29].

Отметим еще раз, что эффект рептации является нелинейным эффектом, для его описания необходимо в уравнение динамики макромолекулы (1.16) добавить нелинейные члены, которые эффективно учитываются [27] введением трубы. Однако было бы ошибкой, что продемонстрировал имеющийся опыт, на основе представлений о рептирующей макромолекуле описывать релаксационные явления, в частности вязкоупругость. Для построения теории в первом приближении достаточно ограничиться линейными по координатам и скоростям членами в уравнении динамики макромолекулы.

Детальное рассмотрение смещения образующих цепь частиц содержится в работе [30]. При малых временах наблюдения  $t \ll \tau/B$  смещения частиц цепи малы, допустимы мелкомасштабные движения бусинок, ограниченные масштабом  $\xi$  (цепь в "трубке"), крупномасштабная конформация цепи заморожена. При больших временах наблюдения подвижность частицы уменьшается, но смещение неограничено, при этом возможны не рассматриваемые в теории эффекты высших порядков — движения типа ползания вдоль "трубки", описанные де Женом [27]. Рассматриваемая картина движения подтверждается при изучении квазиупругого рассеяния нейтронов на специально приготовленных образцах [31].

**1.6. Релаксационные уравнения.** При формулировке уравнений динамики и при вычислении моментов было оговорено, что используемые соотношения справедливы лишь до членов первого порядка по градиентам скорости. При вычислении моментов в высших приближениях на основе используемых представлений о макромолекуле, движущейся в среде, образованной остальными макромолекулами, необходимо учитывать дополнительно, что при деформировании среда становится анизотропной, так что каждая броуновская частица движется в анизотропной вязкоупругой жидкости, чем, конечно, можно было пренебречь при рассмотрении линейных эффектов.

Теперь коэффициенты усиления  $B$  и  $E$  в уравнении динамики (см. формулы (1.18) и (1.21)) записываем как тензорные величины, зависящие от тензора, определенного как

$$a_{ij} = (\langle S_i S_j \rangle / \langle S^2 \rangle) - (1/3) \delta_{ij}$$

через тензор гилярии макромолекулярного клубка

$$\langle S_i S_j \rangle = \frac{1}{N+1} \sum_{\alpha=1}^n \langle \rho_i^\alpha \rho_j^\alpha \rangle.$$

В линейном приближении

$$B_{ij} = B [\delta_{ij} - 3\beta(a_{ij} - \frac{1}{3}a_{ll}\delta_{ij}) - \kappa a_{ll}\delta_{ij}], \quad (1.47)$$

$$E_{ij} = E [\delta_{ij} - 3\varepsilon(a_{ij} - \frac{1}{3}a_{ll}\delta_{ij}) - \nu a_{ll}\delta_{ij}].$$

Для вычисления моментов удобно записать уравнения динамики макромолекулы (1.16) в форме, предложенной в работе [32].

Сила внешнего сопротивления (1.17) в соответствии с функцией (1.18) может быть разбита на два слагаемых, одно из которых постоянно и равно  $\xi(r_j^\gamma - v_{jl}r_l^\gamma)$ , а второе удовлетворяет уравнению

$$\tau \left( \frac{dF_i^\alpha}{dt} - \omega_{il}F_l^\alpha \right) + F_i^\alpha = -\xi B_{ij}(\dot{r}_j^\alpha - v_{jl}r_l^\alpha). \quad (1.48)$$

Аналогичным образом для силы внутреннего сопротивления (1.20) записываем

$$\tau \left( \frac{dG_i^\alpha}{dt} - \omega_{il}G_l^\alpha \right) + G_i^\alpha = -\xi E_{ij}(\dot{r}_j^\alpha - \omega_{jl}r_l^\alpha). \quad (1.49)$$

Можно легко убедиться, что в линейном приближении записанные соотношения определяют выражения (1.17) и (1.20), в нелинейном приближении уравнения (1.48) и (1.49) определяют выражения для сил, ковариантные относительно зависящих от времени преобразований. (Более подробные сведения о принципе ковариантности для релаксационных явлений можно найти в [33], с. 13.)

Как и раньше, удобно перейти к нормальным координатам. Определяя силы по отношению к новым переменным

$$\Gamma_i^\alpha = Q_{\gamma\alpha}F_i^\gamma, \quad T_i^\alpha = Q_{\gamma\alpha}G_i^\gamma, \quad (1.50)$$

переписываем систему уравнений (1.22) с новыми определениями сил (1.48) – (1.49) в виде

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\rho_i^\alpha &= \psi_i^\alpha, \\ m\frac{d}{dt}\psi_i^\alpha &= -\xi(\psi_i^\alpha - v_{ij}\rho_j^\alpha) + \Gamma_i^\alpha + T_i^\alpha - 2T\mu\lambda_\alpha\rho_i^\alpha + Q_{\gamma\alpha}\phi_i^\gamma, \end{aligned} \quad (1.51)$$

$$\begin{aligned} \tau \left( \frac{d}{dt}\Gamma_i^\alpha - \omega_{il}\Gamma_l^\alpha \right) + \Gamma_i^\alpha &= -\xi B_{ij}(\psi_j^\alpha - v_{jl}\rho_l^\alpha), \\ \tau \left( \frac{d}{dt}T_i^\alpha - \omega_{il}T_l^\alpha \right) + T_i^\alpha &= -\xi E_{ij}(\psi_j^\alpha - \omega_{jj}\rho_l^\alpha). \end{aligned}$$

Входящие в уравнение (1.51) случайные силы определяются своими корреляционными функциями, которые, как обычно [34], находятся из требования, чтобы в равновесном случае система уравнений (1.51) приводила к известным результатам. Это условие определяет корреляционную функцию случайных сил

$$K_{ij}^{\alpha\mu}(t, t') = Q_{\gamma\alpha}Q_{\beta\mu}\langle\phi_i^\gamma(t)\phi_j^\beta(t')\rangle = K_{ij}(t - t')\delta_{\alpha\mu},$$

где в силу соотношения (1.24) имеем

$$K_{ij}(s) = 2T\xi\delta(s) + (T\xi/\tau)(B_{ij} + E_{ij})e^{-s/\tau}. \quad (1.52)$$

Далее введем, следуя [32], новую переменную  $\varphi_i^\alpha$  – ускорение и, исключая переменные  $\Gamma_i^\alpha$  и  $T_i^\alpha$  в системе (1.51), записываем уравнение динамики в следующем виде:

$$\frac{d}{dt} \rho_i^\alpha = \psi_i^\alpha, \quad \frac{d\psi_i^\alpha}{dt} = \varphi_i^\alpha, \quad (1.53)$$

$$m [\tau \left( \frac{d}{dt} \varphi_i^\alpha - \omega_{il} \varphi_l^\alpha \right) + \varphi_l^\alpha] + 2T\mu\lambda_\alpha [\tau(\psi_i^\alpha - \omega_{il}\rho_l^\alpha) + \rho_i^\alpha] + \\ + \zeta B_{ij}(\psi_j^\alpha - \nu_{il}\rho_l^\alpha) + \zeta E_{ij}(\psi_j^\alpha - \omega_{jl}\rho_l^\alpha) + \\ + \zeta [\tau(\varphi_i^\alpha - \omega_{il}\psi_l^\alpha) + \psi_i^\alpha - \tau(\nu_{ij}\psi_j^\alpha - \omega_{il}\nu_{lj}\rho_j^\alpha) - \nu_{ij}\rho_j^\alpha] = \xi_i^\alpha.$$

Система уравнений (1.53) представляет систему стохастических уравнений со случайной силой, которая связана с рассмотренными случайными силами соотношением

$$\xi_i^\alpha = Q_{\gamma\alpha} \left[ \phi_i^\gamma + \tau \left( \frac{d}{dt} \phi_i^\gamma - \omega_{il} \phi_l^\gamma \right) \right], \quad (1.54)$$

которое можно рассматривать как уравнение, определяющее случайную величину  $\phi_i^\gamma$  при заданной случайной величине  $\xi_i^\alpha$ . Легко видеть, что если выполняется соотношение

$$\langle \xi_i^\alpha(t) \xi_j^\mu(t') \rangle = 2T\zeta(B_{ij} + E_{ij})\delta_{\alpha\mu}\delta(t - t'), \quad (1.55)$$

то для коррелятора случайных сил в силу уравнения (1.54) выполняется соотношение

$$K_{ij}(s) = (T\zeta/\tau)(B_{ij} + E_{ij})e^{-s/\tau}.$$

Величина (1.52) отличается от указанного выражения лишь наличием первого слагаемого и, таким образом, при условии  $\zeta = 0, \zeta B \neq 0, \zeta E \neq 0$  случайный источник в уравнениях (1.53) становится  $\delta$ -коррелированным. Однако мы не можем перейти к этому пределу сразу же, так как нас интересуют в конце концов результаты, полученные при условии

$$m/\zeta \ll \tau,$$

т.е. вначале следует перейти к пределу  $m = 0$ .

Система стохастических уравнений (1.53) эквивалентна (в линейном случае) системе (1.16) с определенными в разделе 1.3 функциями памяти, однако в отличие от последней система (1.53) представлена как система марковских стохастических уравнений, что позволяет определить переменные, описывающие коллективное движение системы макромолекул. В рассматриваемом приближении взаимное влияние соседних макромолекул приводит к тому, что фазовыми переменными элементарной моды движения являются координата, скорость и ускорение. Совокупность элементарных мод описывает динамику всей системы перепутанных, слабо взаимодействующих макромолекул.

Теперь с помощью системы (1.53) без принципиальных затруднений можно найти уравнения для любых моментов, например, для величин

$$x_{ij}^\alpha = \langle \varphi_i^\alpha \rho_j^\alpha \rangle, \quad y_{ij}^\alpha = \langle \rho_i^\alpha \psi_j^\alpha \rangle.$$

Например, в рассматриваемом случае ( $m = 0, \zeta = 0, \zeta B \neq 0, \zeta E \neq 0$ ) с точностью до членов первого порядка по малым коэффициентам нелинейности  $\beta = \kappa$  и  $\epsilon = \nu$  найдено [35] релаксационное уравнение

$$\begin{aligned}
 \frac{dx_{ik}^\alpha}{dt} - \omega_{ij}x_{jk}^\alpha - \omega_{kj}x_{ji}^\alpha = & -\frac{1}{\tau_\alpha}(x_{ik}^\alpha - \dot{x}_{ik}^\alpha) + B\frac{\tau_\alpha^R}{\tau_\alpha}(\gamma_{il}\chi_{lk}^\alpha + \gamma_{kl}\chi_{li}^\alpha) - \\
 & - 3B\frac{\tau_\alpha^R}{\tau_\alpha}\left(\beta - (\beta + \psi\epsilon)B\frac{\tau_\alpha^R}{\tau_\alpha}\right)(a_{il}\gamma_{lj}x_{jk} + a_{kl}\gamma_{lj}x_{ji}) + \\
 & + 3B\frac{\tau_\alpha^R}{\tau_\alpha}(\beta + \psi\epsilon)\frac{1}{2\tau_\alpha}[a_{ij}(x_{jk}^\alpha - \overset{0}{x_{jk}^\alpha}) + a_{kj}(x_{ji}^\alpha - \overset{0}{x_{ji}^\alpha})], \tag{1.56}
 \end{aligned}$$

где время релаксации определено формулой (1.36).

В стационарном случае решение релаксационного уравнения (1.56) может быть легко записано в виде разложения по градиентам скорости. Ограничиваясь членами второго порядка по градиентам скорости, имеем

$$\begin{aligned}
 x_{ik}^\alpha = & \frac{1}{2\mu\lambda_\alpha}\{\delta_{ik} + 2B\tau_\alpha^R\gamma_{ik} + 2B\tau_\alpha^R\tau_\alpha(\omega_{il}\gamma_{lk} + \omega_{kl}\gamma_{li}) + \\
 & + 4(B\tau_\alpha^R)^2\gamma_{il}\gamma_{lk} - \frac{4\pi^2}{15}B^2\tau^*\tau_\alpha^R\left[\beta - 2(\beta + \psi\epsilon)\frac{B\tau_\alpha^R}{\tau_\alpha}\right]\gamma_{il}\gamma_{lk}\}. \tag{1.57}
 \end{aligned}$$

Первые слагаемые этого выражения совпадают, естественно, с выражением, определенным в соответствующем приближении в разделе 1.4.

## 2. Вязкоупругость неразбавленных полимеров

При описании динамики макромолекулы мы предполагали, что окружение характеризуется последующей реакцией, иными словами, вязкоупругостью. Теперь мы имеем возможность вычислить средние напряжения в системе и определить характеристики вязкоупругого поведения. Оказывается при этом, что введенное ранее в первой части время релаксации окружения совпадает с вычисленным временем релаксации всей системы: без каких-либо дополнительных требований или предположений теория обладает необходимой самосогласованностью.

**2.1. Напряжения при деформировании.** Очень концентрированный раствор или расплав полимера представляет собой систему перепутанных цепей, которую мы изучаем на основе одномолекулярного приближения, т.е. считаем, что система может быть представлена в виде совокупности невзаимодействующих макромолекул, поведение которых рассматривается с учетом их окружения. Каждая макромолекула схематизируется цепочкой с  $N + 1$  броуновской частицей, так что систему можно рассматривать как суспензию броуновских частиц, но, в отличие от разбавленного раствора, взвешенных в вязкоупругой жидкости. Совокупность броуновских частиц, так же как для случая разбавленного раствора, можно характеризовать средней плотностью

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \sum_\alpha m\langle\delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^\alpha)\rangle = m(N + 1)n(\mathbf{x}, t) \tag{2.1}$$

и средней плотностью импульса

$$\rho(\mathbf{x}, t)\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \sum_\alpha m\langle\dot{\mathbf{r}}^\alpha\delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^\alpha)\rangle. \tag{2.2}$$

Угловые скобки означают усреднение по ансамблю реализаций случайных сил в уравнениях движения частиц. Суммирование в (2.1) и (2.2) выполняется по всем броуновским частицам.

При формулировке уравнений движения, что сводится к выводу выражения для тензора напряжения [33], следует учитывать наличие двух взаимодействующих, вложенных друг в друга сплошных сред, образованных несущей вязкоупругой жидкостью и взаимодействующими броуновскими частицами, которыми моделируются макромолекулы.

Однако вклад несущей среды в случае концентрированного раствора оказывается незначительным и далее не учитывается.

Для нахождения тензора напряжений следуем стандартной [36] процедуре, для чего исходим из определения плотности импульса (2.2), справедливого для произвольной совокупности броуновских частиц. Дифференцируя выражение (2.2) по времени и используя уравнение динамики (1.16), находим уравнение для среднего значения плотности импульса броуновских частиц:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho v_k = \sum_{\alpha} \langle K_k^{\alpha} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{\alpha}) \rangle - m \frac{\partial}{\partial x_i} \sum_{\alpha} \langle \dot{r}_i^{\alpha} \dot{r}_k^{\alpha} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{\alpha}) \rangle - \sum_{\alpha} \langle G_k \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{\alpha}) \rangle + R_k, \quad (2.3)$$

где упругая сила  $K_k^{\alpha}$  и сила внутримолекулярного трения  $G_k$  определены формулами (1.4) и (1.20) соответственно. В уравнении (2.3) выделена средняя сила, с которой броуновские частицы увлекаются жидкостью

$$R_k = - \sum_{\alpha} \int_0^{\infty} \langle \beta(s) (\dot{r}_k^{\alpha} - v_k r_l^{\alpha})_{t-s} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{\alpha}) \rangle ds + \sum_{\alpha} \langle \phi_k^{\alpha}(t) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{\alpha}) \rangle.$$

Далее разложим формально  $\delta$ -функцию в ряд Тейлора около координаты центра масс  $a$ -й макромолекулы  $\mathbf{q}^a$  и ограничимся лишь двумя членами разложения:

$$\delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{\alpha}) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{q}^{\alpha}) - (r_j^{\alpha} - q_j^a) \frac{\partial}{\partial x_j} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{q}^a).$$

Подставляя это разложение в правую часть уравнения (2.3), приходим к уравнению, которое имеет вид уравнения движения и определяется средние напряжения. Считая все макромолекулы одинаковыми и пренебрегая статистической зависимостью координат центров тяжести макромолекул от остальных координат, записываем тензор напряжений в виде

$$\sigma_{ik} = -n \sum_{\alpha} [m \langle (\dot{r}_i^{\alpha} - v_i)(\dot{r}_k^{\alpha} - v_k) \rangle + \langle K_i^{\alpha} r_k^{\alpha} + G_i^{\alpha} r_k^{\alpha} \rangle], \quad (2.4)$$

где  $n$  — плотность числа макромолекул. В выражении (2.4) суммирование выполняется по частицам одной макромолекулы.

Вспоминая выражение для сил  $K$  и  $G$  и предполагая, что для скоростей частиц выполняется локально-равновесное распределение, после перехода к нормальным координатам записываем тензор напряжений

$$\sigma_{ik}(t) = -n T \delta_{ik} + n T \sum_{\alpha=1}^N \{2\mu\lambda_{\alpha} \langle \rho_i^{\alpha}(t) \rho_k^{\alpha}(t) \rangle - \delta_{ik} +$$

$$+ \frac{1}{T} \int_0^\infty \varphi(s) [\langle \varphi_i^\alpha(t) \dot{\rho}_k^\alpha(t-s) \rangle - \omega_{kl}(t-s) \langle \varphi_l^\alpha(t-s) \rho_i^\alpha(t) \rangle] ds. \quad (2.5)$$

Выражение (2.5), которое также можно записать в симметризованном виде [35], определяет тензор напряжений через корреляционные функции координат и скоростей бусинок макромолекулы, выражения для которых были указаны ранее в разделе 1.4. В силу одномолекулярного приближения тензор напряжений системы определяется, как сумма вкладов от всех макромолекул.

Заметим, что если  $\varphi(s)$  не зависит от времени ( $t \rightarrow 0$ ), то выражение для тензора напряжений (2.5) приводится к виду

$$\sigma_{ik} = -nT\delta_{ik} + n \sum_{\alpha=1}^N [2\mu T \lambda_\alpha \langle \varphi_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle - T\delta_{ik} + \varphi (\langle \dot{\rho}_k^\alpha \rho_i^\alpha \rangle - \omega_k \langle \rho_l^\alpha \rho_i^\alpha \rangle)]. \quad (2.6)$$

Если в этом выражении использовать моменты для макромолекулярного клубка в вязкой жидкости, то полученный результат совпадает с выражением для тензора напряжений разбавленного раствора полимера в теории Серфа [37] и Петерлина [38]. Внутренняя вязкость при этом учитывается по линеаризованному варианту.

**2.2. Динамический модуль и времена релаксации.** Полимерные системы характеризуются заметной упругостью. Первоначально [19] проявление упругости связывалось с существованием в системе сетки, образованной длинными макромолекулами с узлами-зацеплениями. Выражение для модуля упругости по аналогии с теорией упругости линейных полимеров [4] записывали как

$$G'_e = nTM/M_e, \quad (2.7)$$

где  $M_e$  — длина макромолекулы между соседними зацеплениями.

Попытки описать вязкоупругое поведение полимерной системы через понятия, относящиеся к узлам и сеткам, оказались неудачными, хотя сохранилось представление о некотором внутреннем масштабе, с помощью которого оказалось возможным выписать формулу, аналогичную формуле (2.7).

Вязкоупругое поведение полимерной системы наиболее демонстративным образом проявляется при приложении однородного осциллирующего движения

$$\gamma_{ik} \sim e^{-i\omega t}.$$

При этом выражение для напряжений (2.5) приобретает вид

$$\sigma_{ik}(t) = -p\delta_{ik} + 2\eta(\omega)\gamma_{ik}(t)$$

и определяет комплексный коэффициент вязкости  $\eta = \eta' - i\eta''$ . Удобно также для характеристики системы использовать динамический модуль, который связан с коэффициентом динамической вязкости соотношением

$$G(\omega) = G'(\omega) - iG''(\omega) = -i\omega\eta(\omega).$$

Далее в этом разделе будут обсуждаться зависимости динамического модуля концентрированных растворов полимеров от частоты, а также от концентрации и молекулярного веса полимеров. Указанные зависимости хорошо изучены экспериментально [19]. Как пример на рис. 6 по работе [39] при-

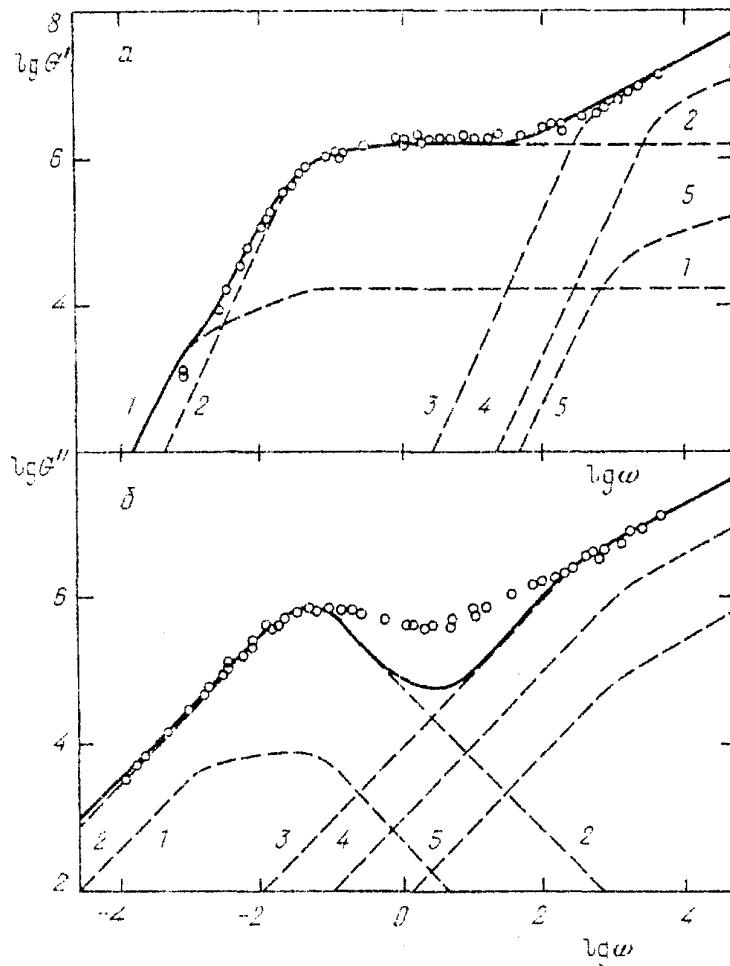


Рис. 6. Экспериментальная и теоретическая зависимости действительной (а) и мнимой компонент динамического модуля сдвига от частоты (б). Точки воспроизведены по работе [39] для полистирола с молекулярной массой 215000 при  $T = 160^\circ\text{C}$ . Теоретические значения модуля и его составляющих, указанных штриховой линией, вычислены Ю.К. Кокориным при значениях  $B = 3 \cdot 10^3$ ,  $E = 2 \cdot 10^4$ ,  $\chi = 0,08$ ,  $\tau^* = 5 \cdot 10^{-5}$  с,  $nT = 1,7 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup>

ведены значения динамического модуля полистирола — типичная зависимость для линейного полимера большой молекулярной массы и узкого молекулярно-массового распределения.

Для вычисления динамического модуля обращаемся к выражению (2.5).

Рассмотрим вначале случай малых частот, когда в выражениях (1.26) можно пренебречь  $\zeta$  по сравнению с  $\zeta B$ . В этом случае для определения моментов (1.31) мы обращаемся к выражениям (1.37) и после некоторых вычислений получаем выражение для модуля

$$G(\omega) = nT \sum_{\alpha} \left( \frac{\tau_{\alpha}^R}{\tau_{\alpha}} \right)^2 B \left( B \frac{-i\omega\tau_{\alpha}}{1 - i\omega\tau_{\alpha}} + E \frac{\tau_{\alpha}}{\tau} \frac{-i\omega\tau_{\alpha}^0}{1 - i\omega\tau_{\alpha}^0} \right). \quad (2.8)$$

Таким образом, в области малых частот вязкоупругое поведение системы определяется двумя наборами времен релаксаций

$$\tau_{\alpha} = \frac{\tau}{2} + (B + E)\tau_{\alpha}^R, \quad \tau_{\alpha}^0 = \frac{2\tau\tau_{\alpha}}{2\tau_{\alpha} + \tau}, \quad \tau_{\alpha}^R = \frac{\tau^*}{\alpha^2}, \quad (2.9)$$

для которых при малых  $\alpha$  и рассматриваемых больших значениях  $B$  справед-

ливы соотношения

$$\tau_\alpha \gg \tau_\alpha^0, \quad \tau_\alpha^0 \approx \tau.$$

Динамический модуль системы определяется двумя релаксационными ветвями и является функцией частоты и введенных ранее безразмерных параметров

$$G(\omega) = G(\omega^*, B, \chi, \psi). \quad (2.10)$$

На рис. 7 приведены экспериментальные значения модуля [40] и теоретические по (2.8) кривые в области малых частот. Изображены также отдельно слагаемые модуля (2.8) от двух ветвей релаксационных мод, что демонстрирует, что основной вклад в значение модуля вносит ветвь с временем релаксации  $\tau_\alpha^0$ . Вклад первого слагаемого в выражении (2.8), связанного со сверхмедленными релаксационными процессами, практически не заметен для большинства исследованных систем: первое слагаемое незначительно меняет значение мнимой части модуля, а на зависимости действительной части модуля появляется ступенька.

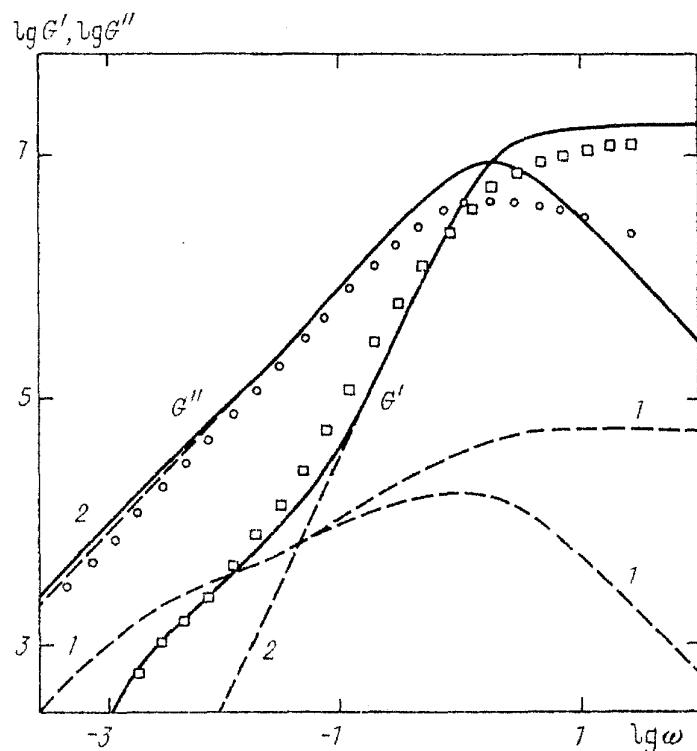


Рис. 7. Сравнение экспериментальной и теоретической зависимостей динамического модуля от частоты. Точки воспроизведены по работе [40] для гидрогенизированного полибутадиена с молекулярной массой 215000 при температуре 130°C. Теоретические значения модуля и его двух составляющих, показанных на рисунке штриховой линией и отмеченных цифрами 1 и 2, вычислены Ю.К. Кокориным по формуле (2.8) при значениях параметров  $\chi = 0,0056$ ,  $\psi = 7,5$ ,  $B \gg 1$

Для того чтобы проанализировать полученные результаты, обсудим асимптотическое поведение модуля (2.8). При больших частотах определяется значение модуля на плато

$$G_e' = \lim_{\omega \rightarrow \infty} G(\omega),$$

при малых частотах разложение динамического модуля

$$G(\omega) = -i\omega\eta - \omega^2\nu \quad (2.11)$$

определяет коэффициент вязкости  $\eta$  и коэффициент упругости  $\nu$ , причем из (2.11) возможно определить значение коэффициента упругости при предельно малых частотах  $\nu_\infty$  и промежуточное значение  $\nu$ .

Для дальнейшего обсуждения существенно иметь оценки параметров  $\chi$  и  $\psi$ . Предварительная оценка  $\chi$ , которая по формуле (1.43) имеет смысл отношения квадрата диаметра трубы  $(2\xi)^2$  к среднеквадратичному расстоянию между концами макромолекулы  $\langle R^2 \rangle_0$ , показывает, что независимо от значения  $\psi$  для достаточно длинных макромолекул при больших концентрациях  $\chi \ll 1$ . Это обстоятельство позволяет при больших  $N$  заменить при вычислении суммирование интегрированием и получить выражение для характеристических величин

$$\begin{aligned} G'_e &= nT \left[ \frac{\pi^2}{12} \frac{\psi}{\chi(1+\psi)} + \frac{\pi}{8} \frac{2-\psi}{\chi(1+\psi)^{3/2}} \right], \\ \eta &= nT\tau^*B \left[ \frac{\pi^2}{6} - \frac{\pi}{2} \left( \frac{\chi}{1+\psi} \right)^{1/2} \right], \\ \nu &= nT(\tau^*B)^2 \left[ \frac{\pi^2}{3} \frac{\chi\psi}{1+\psi} - \pi\psi \left( \frac{2\chi}{1+\psi} \right)^{3/2} \right], \\ \nu_\infty &= \nu + \frac{\pi^4}{90} nT(\tau^*B)^2. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Записанные выражения справедливы при произвольном значении  $\psi$  и малом  $\chi$ . Возможно далее различить два случая: для систем, состоящих из очень длинных макромолекул при почти полном отсутствии растворителя  $\psi \gg 1$ , для концентрированных легко текущих полимеров  $\psi \ll 1$ .

При  $\psi \gg 1$  из выражений (2.12) следуют простые формулы:

$$\begin{aligned} G'_e &= \frac{\pi^2}{12} nT\chi^{-1} \quad \eta = \frac{\pi^2}{6} nT\tau^*B \\ \nu &= \frac{\pi^2}{3} nT(\tau^*B)^2\chi \quad \nu_\infty = \frac{\pi^4}{90} nT(\tau^*B)^2. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Обратим внимание, что в рассматриваемом случае ( $\chi \ll 1, \psi \gg 1$ ) основной вклад в модуль дает вторая релаксационная ветвь с временами релаксаций  $\tau_\alpha^0$ : отношение второго к первому слагаемому в определении (2.8) при  $\omega \rightarrow \infty$  равно  $\psi^2\chi^{-1}$ , и поэтому экспериментальное обнаружение [40] сверхмедленных релаксационных процессов — первой релаксационной ветви — носило характер сенсации. Времена релаксаций второй ветви очень близки друг к другу, так что зависимость модуля от частоты можно аппроксимировать зависимостью с одним временем релаксации, которое определяется как отношение

$$\frac{\eta}{G'_e} = 2\tau^*B\chi = \tau.$$

Вычисленное время релаксации, которое можно назвать главным временем релаксации по вязкоупругости, совпадает со временем релаксации, которое было введено для характеристики окружающей избранную макромолекулу среды, т.е. теория при  $\psi >> 1$  обладает свойством самосогласованности. Это обстоятельство было отмечено в работе [23].

Заметим, что выражение для модуля на плато, вспоминая указанную ранее интерпретацию  $\chi$  как отношения квадратов характерного масштаба к размеру клубка (формула (1.45)), мы можем записать в виде

$$G'_e = (2/3)nT\langle R^2 \rangle_0 / (2\xi)^2. \quad (2.14)$$

Сравнивая полученное выражение с формулой (2.7), замечаем, что определяемая обычно длина цепи между зацеплениями  $M_e$  связана с существующим в реальности характерным масштабом  $2\xi$ . Хотя в концентрированном растворе нет сетки, но имеется, тем не менее, некоторая характеристическая длина, которая ранее воспринималась как расстояние между соседними узлами сетки зацеплений. Значение характеристической длины (диаметр трубки)  $2\xi$  или длины цепи между зацеплениями  $M_e$  может быть оценено по значению модуля с помощью записанных выше формул. Сводка результатов оценки характеристических длин содержится в работе [41].

Чтобы распространить теорию в область более высоких частот, следует рассмотреть общий случай, когда микровязкоупругость задана соотношениями (1.26). Используя выражения (1.31) и (1.35), находим, что в этом случае динамический модуль также является функцией вида (2.10) и определяется пятью релаксационными ветвями. На рис. 6 приведены вычисленные и экспериментальные для полистирола значения динамического модуля вместе со вкладами от составляющих релаксационных ветвей при значениях параметров  $\chi$  и  $B$ , подобранных так, чтобы совпадало значение модуля на плато и длина плато. Указанные зависимости совпадают в области больших и малых частот.

При этом самая медленная из релаксационных ветвей (сверхмедленная релаксация) практически не обнаруживается на кривых. Существенной оказывается вторая ветвь со временем релаксации  $\tau$ . Остальные три ветви сливаются на кривых и образуют группу медленных времен релаксаций, так что фактически обычно отмечается [1] две группы: медленные и быстрые времена релаксации. Описанная картина типична для концентрированных растворов и расплавов полимеров.

**2.3. Вязкоупругость разбавленных смесей полимеров.** Изучение смеси двух полимеров, из которых один присутствует в малых количествах, дает уникальную возможность получить непосредственное свидетельство о динамике изолированной избранной макромолекулы, находящейся в вязкоупругой жидкости, образованной макромолекулами матрицы [24].

Рассмотрим систему, образованную линейным полимером макромолекулярного веса  $M_0$  и малой добавкой такого же полимера большего молекулярного веса  $M$ . Предполагаем, что содержание высокомолекулярной добавки настолько мало, что молекулы этого сорта не взаимодействуют друг с другом, а только с молекулами матрицы, так что в этом случае средой, в которой движутся молекулы, является система, образованная линейным полимером с молекулярным весом  $M_0$ , которая характеризуется модулем  $G_0(\omega) = -i\omega\eta_0(\omega)$ .

Изменение напряжения, которое возникает при введении малого коли-

чества макромолекул другого сорта, определяется, очевидно, динамикой выделенных невзаимодействующих макромолекул, находящихся среди макромолекул другой длины, и поэтому рассматриваемый случай представляет особый интерес с точки зрения теории вязкоупругости линейных полимеров.

Рассмотрим в этом разделе область малых частот, при которых динамический модуль может быть представлен в виде разложения (2.11). Обсудим далее зависимости характеристических величин

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{c\eta_0}, \quad [\nu] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\nu - \nu_0}{c\nu_0} \quad (2.15)$$

от длины (или молекулярных масс) макромолекул матрицы и добавки. Индекс нуль относится везде к величинам, характеризующим матрицу,  $c$  — концентрация добавки.

Вязкоупругое поведение разбавленных смесей полимеров было экспериментально изучено в ряде работ [42, 43]. В работе [24] найдены значения  $[\eta]$  и  $[\nu]$  для смесей полибутадиенов с различными длинами и узкими молекулярно-массовыми распределениями. Полученные результаты могут быть аппроксимированы зависимостями

$$[\eta] \sim M_0^{-0.8} M^{0.5}, \quad [\nu] \sim M_0^{-(1.8 \div 2.2)} M^{1.3 \div 3.0}. \quad (2.16)$$

Для вычисления характеристических величин, следуя [24], воспользуемся формулами, полученными в предыдущем параграфе. Обращаясь к рассматриваемым смесям полимеров, мы должны считать величины  $B$ ,  $E$  и  $\tau$  функциями  $M_0$ ,  $\tau^*$  функцией  $M$ , так что теперь

$$\chi = \tau / 2\tau^* B \sim M_0 M^{-2}. \quad (2.17)$$

Значение  $\chi$  мало и в этом случае, что обеспечивает применимость формул (2.13), из которых находим

$$[\eta] = \frac{\pi^2}{6} \frac{n T \tau^* B}{c \eta_0}, \quad [\nu] = \frac{\pi^2}{3} \frac{n T (\tau^* B)^2 \chi}{c \nu_0}. \quad (2.18)$$

Полагаем, что длина макромолекул матрицы такова, что к ней также применимы рассуждения и результаты предыдущего раздела и поэтому

$$\eta_0 = (\pi^2/6) n_0 T \tau_0^* B, \quad \nu_0 = (\pi^2/3) n_0 T (\tau_0^* B)^2 \chi_0,$$

где  $n_0$  — число макромолекул в единице объема,  $\tau_0^*$  — характерное время релаксации макромолекулы матрицы,  $\tau_0^* \sim M_0^2$ .

Используя указанные соотношения и учитывая, что  $n \sim c/M$ , находим

$$[\eta] \sim M_0^{-1} M, \quad [\nu] \sim M_0^{-1} M. \quad (2.19)$$

На эти результаты не влияет вид зависимости  $B$  от длины (молекулярного веса) макромолекулы, которая ранее (см. формулу (1.19)) была установлена оценочно.

Отметим, что рассмотрение конкурирующего механизма теплового движения — рептаций макромолекул — приводит [44] к зависимости характеристической вязкости смеси

$$[\eta] \sim M_0^{-3} M^3. \quad (2.20)$$

После сопоставления теоретических формул (2.19) и (2.20) с экспериментальными результатами следует отметить, что значение экспериментальных показателей ближе к показателям в формулах (2.19), нежели в формуле (2.20). Это сравнение подтверждает, что по своему влиянию на движение избранной макромолекулы окружающие макромолекулы эквивалентны некоторой вязкоупругой среде, и свидетельствует о том, что модель рептирующего движения не годится для описания релаксационных процессов. Причина этого, как уже отмечалось, в том, что эффект рептаций связан со слагаемыми порядка выше первого в уравнении движения макромолекулы, а при рассмотрении релаксационных явлений главными являются слагаемые первого порядка. Попытка описать вязкоупругость при исключении главных линейных членов приводит к искаженной картине: становятся понятны неудачи, с которыми столкнулась модель рептаций при описании вязкоупругости полимеров. Рептаций могут обнаружиться при рассмотрении нелинейных эффектов в вязкоупругости.

Полученные выше результаты справедливы для случая  $M \gg M_0$ . Это связано с тем, что в рассуждениях не был учтен эффект замещения макромолекулами добавки макромолекул матрицы.

Действительно, система, в единице объема которой находится  $n_0$  макромолекул матрицы и  $n$  макромолекул добавки, характеризуется при предложении аддитивности изменением характерных величин

$$\eta - \eta_0 = \frac{\pi^2}{6} n T \tau^* B \left( 1 - \frac{M_0}{M} \right), \quad \nu - \nu_0 = \frac{\pi^2}{3} n T (\tau^* B)^2 \chi \left( 1 - \frac{M_0}{M} \right).$$

При  $M \gg M_0$  приведенные выражения сводятся к выражениям (2.13), а выражение для характеристических величин имеет вид (2.18), а при  $M \ll M_0$  характеристические величины отрицательны и не зависят от длин макромолекул матрицы и добавки

$$[\eta] \sim M_0^0 M^0, \quad [\nu] \sim M_0^0 M^0. \quad (2.21)$$

**2.4. Зависимость от концентрации, температуры и длины макромолекул.** Таким образом, в одномолекулярном приближении, или, иначе, приближении среднего поля, динамический модуль расплава или концентрированного раствора полимера (2.10) представляется как функция небольшого числа параметров, смысл которых обсуждался в предыдущих разделах.

Имея в виду предельный случай концентрированных растворов и расплавов высокомолекулярных полимеров, считаем  $B \gg 1$ . Из этого следует  $\tau > \tau^*$ , что накладывает некоторые ограничения на  $\chi$ , поэтому  $1/2B < \chi \ll 1$ . При указанных значениях параметров  $B$  и  $\chi$  теория оказывается самосогласованной при значении  $\psi \gg 1$ , и в этом случае, как показано в разделе 2.2. из формулы для динамического модуля следуют выражения для характерных величин:

$$\eta = \frac{\pi^2}{6} n T \tau^* B, \quad \tau = \frac{\tau^*}{2B\chi}, \quad \nu = \frac{\pi^2}{3} n T (\tau^* B)^2 \chi, \\ G'_e = \frac{\pi^2}{12} n T \chi^{-1}. \quad (2.22)$$

Экспериментально оценивается зависимость динамического модуля и характеристических величин от концентрации полимера  $c$  и длины макромолекулы  $M$ . Величины  $B$  и  $\chi$ , как функции  $c$  и  $M$  в области больших концентраций, могут быть представлены как функции одного аргумента. Действительно, поскольку рассматриваемые кинетические ограничения на движение макромолекулы связаны с геометрией системы, то единственными параметрами являются в этом случае число макромолекул в единице объема и среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы

$$\langle R^2 \rangle_0 \sim M.$$

Таким образом, безразмерные величины  $B$  и  $\chi$  являются универсальными, не зависящими от химического строения полимеров функциями безразмерного параметра

$$Z = n \langle R^2 \rangle_0^{3/2} \sim c M^{1/2}. \quad (2.23)$$

Для определения вида функции  $\chi(Z)$  и  $B(Z)$  обратимся к данным, полученным на почти монодисперсионных образцах расплавов полимеров различных молекулярных весов. Так как по экспериментальным данным [19, 45] в области больших молекулярных весов,  $\eta \sim M^{\delta+1}$ ,  $G'_e \sim M^0$ , где, как правило,  $\delta = 2,4$ , то из формул (2.22) с учетом того, что  $\tau^* \sim M^2$ , следует

$$B \sim Z^{2\delta}, \quad \chi \sim Z^{-2}.$$

По теоретической оценке (см. формулу (1.19))  $\delta = 2$ . Параметр  $E$ , который не входит в соотношения (2.22), также может быть представлен степенной функцией. Показатель степени, оцененный по зависимости времени релаксации сверхмедленных релаксационных процессов от молекулярного веса [43], совпадает с показателем для параметра  $B$

$$E \sim Z^{2\delta}.$$

Учитывая выписанные зависимости, по формулам (2.22) находим зависимости от концентрации и молекулярной массы (длины) макромолекулы

$$\begin{aligned} \eta &\sim \zeta c^{2\delta+1} M^{\delta+1}, \quad \nu \sim \zeta c^{4\delta-1} M^{2\delta+2}, \\ G'_e &\sim T c^3 M^0, \quad \tau \sim \frac{\zeta}{T} c^{2\delta-2} M^{\delta+1}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Полученные формулы устанавливают соотношения между зависимостями характерных величин, так, например, в соответствии с экспериментальными данными [19] зависимость  $\eta$  и  $\tau$  от длины макромолекулы одинакова. Наиболее изученной оказывается поведение начальной вязкости: экспериментальное соотношение между показателями зависимости вязкости от концентрации и длины макромолекул [45 — 47] близко к теоретическому значению, определяемому формулами (2.24).

Отметим еще раз, что приведенные выше рассуждения и полученные соотношения справедливы для очень длинных макромолекул и в области предельно больших концентраций. Для полуразбавленных растворов в рассмотрение должен быть включен еще один безразмерный параметр (см. раздел 1.2), и соотношения приобретут более сложный вид. В частности, зависимости па-

раметров  $B$  и  $E$ , по-видимому, окажутся различными, поскольку при разбавлении  $E/B$  стремится к нулю.

Особого обсуждения требует зависимость характеристических величин (2.24) от температуры.

Входящий в соотношение (2.24) коэффициент трения  $\zeta$  является функцией температуры, концентрации и (при малых  $M$ ) молекулярного веса

$$\zeta = \zeta(T, c, M).$$

Коэффициент трения связан с движением малых частей макромолекулы и поэтому его температурная зависимость аналогична температурной зависимости низкомолекулярных жидкостей и может быть записана [45] при температурах значительно больших температуры стеклования в следующем виде:

$$\zeta \sim e^{U/T}, \quad (2.25)$$

где  $U$  — энергия активации, которая зависит от молекулярного веса (при малых  $M$ ), концентрации, а также от температуры, если интервал температура, в котором рассматривается вязкость, велик. При температурах около температуры стеклования  $T_g$  зависимость может быть представлена [45] в виде

$$\zeta \sim \exp \frac{A}{f_g - \alpha_1(T - T_g)}, \quad (2.26)$$

где  $A$  — индивидуальный параметр,  $f_g$  — объемная доля свободного объема,  $\alpha_1$  — коэффициент расширения жидкости. Величины  $A$  и  $f_g$  практически не зависят от концентрации и молекулярного веса, так что зависимость  $\zeta$  от  $c$  и  $M$  определяется зависимостью  $T_g$  от указанных величин.

Отметим, что поскольку параметры  $B$ ,  $E$  и  $\chi$  практически не зависят от температуры, то форма кривых зависимости модуля  $G/nT$  от частоты  $\tau^* \omega$  не изменяется с увеличением температуры и поэтому оказывается возможной суперпозиция с коэффициентом приведения, полученным из температурной зависимости вязкости, по правилу

$$G(a_T \omega, T_0) = (\rho(T_0)T_0/\rho(T)T)G(\omega, T), \quad (2.27)$$

где коэффициент приведения имеет вид

$$a_T = (T_0/T)(\eta(T)/\eta(T_0))(\rho(T_0)/\rho(T))^{2\delta+1}. \quad (2.28)$$

Записанные выражения определяют способ приведения измеренных при различных температурах динамических модулей к произвольно выбранной стандартной температуре  $T_0$ . Отметим, что выражение (2.28) несущественно уточняет обычно [39] используемое выражение.

**2.5. Нелинейные эффекты при течении.** Необратимое течение системы проявляется при временах наблюдения, превышающих времена релаксации системы, наибольшим из которых является по (2.9) время  $\tau_1 = \tau(1 + \chi + \psi)/2\chi$ . Поскольку  $\chi \ll 1$ , то при  $\psi \ll 1$   $\tau_1$  превышает главное время релаксации  $\tau$  на один-два порядка, а при  $\psi \gg 1$  — увеличивается на несколько порядков. Поскольку времена наблюдения  $t$  сопоставляют обычно с хорошо заметным главным временем релаксации  $\tau$ , то при  $\psi \gg 1$  система не обнаруживает заметных обратимых деформаций, а при  $\psi \ll 1$  воспринимается как легко текущая.

Полимерные жидкости при течении обнаруживают нелинейные эффекты, обзор которых можно найти в [19].

Условия течения в вязкозимметрических приборах близки к простому сдвигу, задаваемому постоянным тензором градиентов скорости

$$\nu_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & \nu_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

и потому простое сдвиговое течение обычно используется для демонстрации свойств реологической модели, т.е. установленным соотношениям между напряжениями и кинематическими характеристиками.

При вычислении локальных напряжений по (2.5), необходимых для реализации сдвигового течения, находим, что в первом приближении по градиентом скорости отлично от нуля только соответствующее сдвиговое напряжение

$$\begin{aligned} \sigma_{12}^0 &= \eta_0 \nu_{12}, \\ \eta_0 &= (\pi^2/6) n T B \tau^*. \end{aligned} \quad (2.29)$$

В высших приближениях обнаруживается, что для реализации сдвигового течения необходимы также нормальные напряжения. При малых значениях параметров  $\chi, \psi, \beta$  найдено [35]

$$\begin{aligned} \sigma_{12} &= \eta \nu_{12}, \quad \eta = \eta_0 \left[ 1 + \left( \frac{\sigma_{12}^0}{nT} \right)^2 \left( \frac{72}{315} \psi + \frac{72}{15\pi^2} \chi + \frac{2232}{2725} \beta \right) \right], \\ \sigma_{11} + p &= nT \left( \frac{\pi^4}{45} + \frac{\pi^2}{6} \chi - \frac{\pi^4}{90} \beta \right) (B\tau^* \nu_{12})^2, \\ \sigma_{22} + p &= nT \left( \frac{\pi^2}{6} \chi + \frac{\pi^4}{90} \beta \right) (B\tau^* \nu_{12})^2, \quad \sigma_{33} + p = 0. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Три обстоятельства приводят к возникновению нелинейных эффектов при сдвиге: эффективная кинетическая жесткость макромолекулы ( $\psi$ ), последействие окружения ( $\chi$ ) и эффекты, связанные с изменением размеров и формы макромолекулярных клубков ( $\beta$ ).

Из выражений (2.30) следуют соотношения для напряжений при сдвиговом движении

$$\begin{aligned} \sigma_{11} - \sigma_{33} &= \frac{1}{nT} \left( \frac{4}{5} + \frac{6}{\pi^2} \chi - \frac{4}{10} \beta \right) \sigma_{12}^2, \\ \frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{\sigma_{11} - \sigma_{33}} &= - \frac{15}{2\pi^2} \chi - \frac{1}{2} \beta. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Записанные соотношения доступны для экспериментальной проверки. По типичным для концентрированных полимерных систем данным [19] первая разность нормальных напряжений  $\sigma_{11} - \sigma_{33}$  пропорциональна квадрату сдвиговых в области малых градиентов скорости. Вторая разность нормальных

напряжений  $\sigma_{22} - \sigma_{33}$  мала по сравнению с первой, что соответствует предшествующим утверждениям о малости параметров  $\chi$  и  $\beta$ .

В отличие от вязких жидкостей при мгновенном приложении заданного градиента скорости напряжение в вязкоупругих жидкостях не устанавливается мгновенно, а приближается к стационарным значениям за время, сравнимое со временем релаксации. Кроме того, для полимерных жидкостей характерно, что установление напряжений как сдвиговых, так и нормальных описывается немонотонными кривыми [48, 49]. Изложенная теория позволяет описывать [50] эти особенности, что показано на рис. 8.

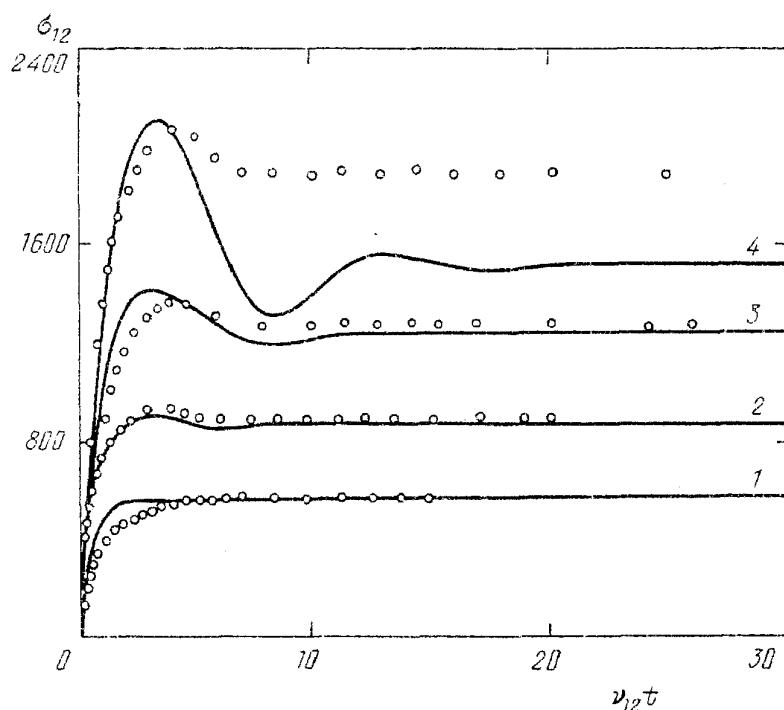


Рис. 8. Экспериментальные значения (точки — по работе [48]) и теоретическая зависимость (сплошные кривые) касательного напряжения от деформации сдвига при градиентах скорости ( $\text{с}^{-1}$ ) 0,0182 (1), 0,0313 (2), 0,0627 (3) и 0,125 (4). Теоретические кривые построены [50] при значениях  $nT = 1270 \text{ дин/см}^2$ ,  $\tau_0 = 27,5 \text{ с}$ ,  $\chi = 0,11$ ,  $\psi = 0,12$

Любопытно отметить, что при течениях другого вида появляются разнообразные нелинейные эффекты, так, в отличие от коэффициента сдвиговой вязкости, который уменьшается с увеличением приложенных напряжений, теоретический коэффициент продольной вязкости

$$\lambda = \sigma / \nu_{11}$$

в полном согласии с экспериментальными данными увеличивается с увеличением приложенного растягивающего напряжения  $\sigma$  [51]. На основе изложенных представлений оказывается возможным сформулировать систему уравнений движения полимерных сред в различных приближениях по используемым параметрам [52]. Наиболее просто выглядит система уравнений в нулевом приближении по параметрам  $\chi$  и  $\psi$ . В этом случае индивидуальными характеристиками системы оказываются две материальные постоянные: начальная сдвиговая вязкость и начальное время релаксации, которые связаны

с температурой, молекулярной массой полимера и концентрацией его в системе. Сформулированная таким образом система уравнений является простейшей системой, учитывающей особенности поведения концентрированных растворов и расплавов полимеров: градиентную зависимость сдвиговой вязкости, нормальные напряжения, возникающие при сдвиговых течениях, установление напряжений при деформировании системы, градиентную зависимость продольной вязкости и другие эффекты, поэтому эта система определяющих уравнений может рассматриваться как базовая при изучении неоднородных течений полимеров. На ряде примеров [53, 54] было показано, что система оказалась эффективной при описании пространственно неоднородных, зависящих от времени течений линейных полимеров.

Разработка статистической теории течения полимерных жидкостей потребовала значительных усилий и заняла немало времени, в связи с чем встает вопрос, не могут ли с таким же успехом определяющие уравнения быть сформулированы другим, более простым путем. Действительно, первые попытки описания особенностей течения полимерных жидкостей были феноменологическими, но неудачными. В конце концов на основе принципов термодинамики необратимых процессов система, сопоставимая с результатами, следующими из макромолекулярной теории, была сформулирована [55].

### Заключение

Основные представления обсуждаемой теории релаксационных процессов в неразбавленных полимерных системах, которую можно определить как самосогласованную теорию первого порядка, были первоначально сформулированы в 1978 г. [23] и в менее полном виде другим автором [56] в 1983 г. Несмотря на скептическое отношение наблюдателей и продолжающееся исследование проблем [24 – 26, 28, 30 – 32, 35, 52] в дальнейшем и до сих пор не было обнаружено каких-либо противоречий теории с большим набором экспериментальных данных, что можно интерпретировать как свидетельство того, что описанные в теории медленные релаксационные процессы соответствуют реальным, наблюдаемым в неразбавленной полимерной системе.

Картина релаксационных процессов в неразбавленной полимерной системе оказывается простой: в первом приближении динамику системы мы можем представить как динамику отдельных макромолекул, движущихся среди других макромолекул, как в последействующей среде. Результаты теории применимы к медленным (малые частоты) движениям и оказываются не зависящими от деталей строения макромолекулярной цепи и в этом смысле универсальными; химическая природа полимера входит через значение параметров теории. В области высоких частот релаксационные процессы и вязкоупругое поведение определяются деталями строения цепи и деталями взаимодействия макромолекулы с соседями. В последнем случае необходимо исходить из более детальной, нежели модель субцепей, модели макромолекулы и учитывать корреляцию ориентации соседних участков цепей, что рассматривалось в ряде работ [14].

Рассмотренная процедура определения нормальных координат, по-видимому, оправдывается тем обстоятельством, что каждая макромолекула является своеобразной макросистемой, которую можно описывать феноменологическими параметрами, и представить в виде цепочки броуновских частиц, больших по сравнению с атомными масштабами, но достаточно малых для того, чтобы принимать участие в тепловом движении. Броуновская частица

традиционно рассматривается [34] движущейся в некоторой сплошной среде, которая в рассматриваемом случае характеризуется последействием. Использование усредненных характеристик не портит существенно картину медленных движений макромолекулы, в силу больших размеров релаксирующих частей макромолекулы и малости флуктуаций среднего поля в системе. В области малых частот другие обстоятельства, такие, как корреляция частиц различных макромолекул, оказываются, по-видимому, несущественными. Тем не менее высказанные о динамике макромолекулы соображения носят характер гипотез, которые оправдываются при сопоставлении с экспериментальными данными. Было бы желательно оправдать гипотезы и теоретически, и потому актуальнейшей проблемой в теории релаксационных явлений в полимерах остается фактическая реализация свертывания "лишних" координат в многоакромолекулярной "правильной" системе уравнений, быть может, по образцу, указанному в работе [21]. Проблема сводится к сложной технической задаче с известным ответом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] *Ferry J.D.* Viscoelastic Properties of Polymers. — 3nd ed. — London: Wiley, 1980.
2. *De Gennes P.G.* Scaling Concepts in Polymer Physics. — Ithaca, NY: Cornell Univ. Press, 1979.
3. *Doi M., Edwards S.F.* The Theory of Polymer Dynamics. — Oxford Univ. Press, Oxford, 1986,
4. *Волькешиштейн М.В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. — М.: Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
5. *Бирштейн Т.М., Птицын О.Б.* Конформации макромолекул — М.: Наука, 1964.
6. *Флори П.* Статистическая механика цепных молекул. — М.: Мир, 1971.
7. *Каргин В.А., Слонимский Г.Л.*//ДАН СССР. 1948. Т. 62 С. 239.
8. *Rouse P.E.*//J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1272.
9. *Dean P.*//J. Inst. Math. Appl. 1967. No. 3. P. 98.
10. *Kuhn W., Kuhn H.*//Helv. Chim. Acta. 1945. V. 28. P. 1533.
- [11] *Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р.*, Статистическая физика макромолекул. — М.: Наука, 1989.
12. *Райзман Д., Кирквуд Д.Г.* Статистическая теория необратимых процессов в растворах, содержащих макромолекулы//Реология/Под ред. Ф. Эйриха. — М.: ИЛ, 1962.
13. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. —М: Наука, 1964.
14. *Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е.* Физическая кинетика макромолекул. — Л.: Химия, 1986.
15. *Покровский В.Н., Тонких Г.Г.*//Изп. АН СССР. Мех. жидкости и газа. 1988. № 1. С. 138.
16. *Daoud M., Cotton J.P., Farouix B. et al.*//Macromolecules. 1975. V. 8. P. 804.
17. *Ерухимович И.Я., Иржак В.И., Ростиашвили В.Г.*//Высокомолекул. соед. А. 1976. Т. 18. С. 1470.
18. *Maconachie A., Richards R. W.*//Polymer. 1978. V. 19. P. 739.
19. *Graessley W.W.*//Adv. Polymer Sci. 1974. V. 16. P. 1.
20. *Hess W.*//Macromolecules 1986. V. 17. P. 1395.
- [21] *Schweizer K.*//J. Chem. Phys. 1989. V. 91. Pp. 5802, 5822.
22. *Ростиашвили В.Г.*//ЖЭТФ. 1990. Т. 97. С. 1005.
23. *Покровский В.Н., Волков В.С.*//Высокомолекул. соед. А. 1978, Т. 20. С. 255, 2700.
24. *Покровский В.Н., Кокорин Ю.К.*//Ibidem. Б. 1984. Т. 26. С. 573.
25. *Покровский В.Н., Кокорин Ю.К.*//Ibidem. Б. 1985. Т. 27. С. 794.
26. *Покровский В.Н., Пышнограй Г.В.*//Ibidem. Б. 1988. Т. 30. С. 35.
27. *De Gennes P.G.*//J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 572.
28. *Покровский В.Н., Кокорин Ю.К.*//Высокомолекул. соед. А. 1987. Т. 29. С. 2173.
29. *Kauch H.H., Tirrell M.*//Ann. Rev. Mater. Sci. 1989. V. 19. P. 341.
30. *Кокорин Ю.К., Покровский В.Н.*//Высокомолекул. соед. А. 1990. Т. 32. С. 2409.
- [31] *Richter D. et al.*//Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P 1389.
32. *Volkov V.S., Vinogradov G.V.*//J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1984. V. 15. P. 29.
33. *Покровский В.Н.* Статистическая механика разбавленных суспензий. — М.: Наука, 1978.
34. *Чандрасекар С.* Стохастические проблемы в физике и астрономии. — М.: ИЛ, 1947.
35. *Пышнограй Г.В., Покровский В.Н.*//Высокомолекул. соед. А. 1988. Т. 30. С. 2447.
36. *Грей П.* Кинетическая теория явлений переноса в простых жидкостях// Физика простых жидкостей. Статистическая теория. — М.; Мир, 1971. — С. 136.

37. *Cerf R.*//J. de Phys. et Radium, 1958. Т. 19. Р. 122.
38. *Peterlin A.*//J. Polymer Sci. Pt. A-2, 1967. V. 5. Р. 179.
39. *Onogi S., Masuda T., Kitagawa K.*//Macromolecules. 1970. V. 3. Р. 109.
40. *Raju V.R., Rachapudy H., Graessley W.W.*//J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. Р. 1223.
- [41] *Aharoni S.M.*//Macromolecules. 1983. V. 16. Р. 1722.
42. *Яновский Ю.Г., Виноградов Г.В., Иванова Л.Н.*//Новое в реологии полимеров. — М.: ИНХС АН СССР, 1982. — Вып. 1. С. 80.
43. *Montford J.-P., Marin G., Monge Ph.*//Macromolecules. 1984. V. 17. Р. 1551.
44. *Daoud M., de Gennes P.G.*//J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. Р. 1971.
45. *Berry G.C., Fox T.G.*//Adv. Polymer Sci. 1968. V. 5. Р. 261.
46. *Poh B.T., Ong B.T.*//European Polymer J. 1984. V. 20. Р. 975.
47. *Takahashi Y., Isono Y., Noda I., Nagasawa M.*//Macromolecules. 1985. V. 18. Р. 1002.
48. *Трапезников А.А., Пылаева А.Т.*//Высокомолекул. соед. А. 1970. Т. 12. С. 1294.
49. *Трапезников А.А., Коротина Т.Н.*//Ibidem. Б. 1971. Т. 13. С. 255.
50. *Гребнев В.Л., Покровский В.Н.*//Ibidem. Б. 1987. Т. 29. С. 704.
- [51] *Покровский В.Н., Кручинин Г.В.*//Ibidem. Б. 1980. V. 22. С. 335.
52. *Покровский В.Н., Пышнограй Г.В.*//Изв. АН СССР. Мех. жидкости газа. 1990. № 4, С. 88; 1991. №1. С. 71.
53. *Эренбург В.Б., Покровский В.Н.*//Инж.-физ. ж. 1981. Т. 41. С. 449.
54. *Аитухов Ю.А. и др.*//Структура гидродинамических потоков. — Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1986. — С. 5.
55. *Prokunin A.N.*//Rheologica Acta. 1989. V. 28. Р. 38.
56. *Ronca G.*//J. Chem. Phys. 1983. V. 79. Р. 1031.

Статья поступила 19.12.91 г.