

## ВВЕДЕНИЕ

Цель предлагаемой монографии — изложение современных теоретических представлений о молекулярных механизмах и закономерностях релаксационных свойств линейных цепных макромолекул. Подвижность отдельной макромолекулы в значительной мере предопределяет релаксационные свойства более сложных полимерных систем — полуразбавленных и концентрированных растворов, расплавов, полимеров в высокоэластическом состоянии, полимерных гелей и сетчатых систем. От релаксационных процессов в полимерных цепях зависят реологическое поведение макромолекулярных систем, их неравновесные механические, электрические, магнитные и оптические свойства, закономерности химических реакций с участием макромолекул, а также и другие неравновесные процессы в полимерах и биополимерах, связанные с образованием и функционированием макромолекул.

Широкое использование тонких динамических меточных методов анализа микроструктуры и микродинамики полимеров, основанных на применении спиновых, люминесцентных, мессбауэровских и других меток, требует развития и применения теории локальных движений в полимерных цепях.

Основоположные экспериментальные исследования релаксационных явлений в каучукообразных полимерах, выделение собственно полимерных высокоэластических релаксационных эффектов были проведены во второй половине 30-х гг. (Александров, Кобеко, Кувшинский, Лазуркин и Гуревич). В работах этих авторов, а также в последующих исследованиях Бартенева, Журкова, Догадкина, Каргина и Слонимского, Шишкина сформулированы важные для дальнейшего развития теории представления о механизмах высокоэластической деформации полимерных цепей, о термоактивационной природе элементарных релаксационных процессов и о роли и характере межмолекулярных взаимодействий.

Релаксационные и реодинамические свойства растворов полимеров вначале изучали в основном с помощью реологических, реооптических, электрооптических, диэлектрических и акустических методов (работы Куна, Ферри, Зимма, Петерлина, Цветкова, Фрисман, И. Михайлова, Г. Михайлова, Виноградова, Тагер и многих других авторов). Применение в дальнейшем методов динамического рассеяния (света, нейтронов и рентгеновских лучей), ЯМР, меточных методов (поляризованной люминесценции, ЭПР, явления Мессбауэра и др.) еще более расширило сведения о релаксационном поведении макромолекул в растворе.

Теория релаксационных процессов в макромолекулах развивалась фактически одновременно с упоминавшимися выше классическими экспериментальными исследованиями.

Некоторые фундаментальные идеи, простые модельные представления и понятия, лежащие в основе полимерной статистики и теории ре-

лаксационных явлений в макромолекулах (такие как статистическая сила, внутренняя вязкость и гидродинамические взаимодействия), были введены еще в 30-е гг. в классических трудах В. Куна и Г. Куна, Марка, Гута и Джемса. В работах Кирквуда, Райзмана, Фуосса и других авторов в 40–50-е гг. были заложены основы аппарата многочастичных диффузионных уравнений для цепных макромолекул. В этих уравнениях учитываются и заторможенность внутреннего вращения, и „дальнодействующие“ гидродинамические взаимодействия. Развитые методы легли в основу ряда современных подходов.

Фундаментальная, хотя и простая, динамическая модель макромолекулы — модель гауссовых субцепей (ГСЦ), являющаяся и в настоящее время основой для рассмотрения релаксационных явлений в гибкоцепных полимерах, была предложена и применена в 1948 г. Каргиным и Слонимским, а несколько позднее и независимо (1952 г.) — Раузом и Бики. Рауз в вязко-упругую модель ГСЦ в явной форме включил броуновское движение.

В 1953 г. Зимм ввел в модель квазиупругих ГСЦ гидродинамические взаимодействия, а Сёрф (1955 г.) включил внутреннюю вязкость в рассмотрение динамики многосегментной модели. Понятие внутренней вязкости, введенное еще Куном, послужило основой для полуфеноменологического описания внутренних диссипативных процессов в полимерных цепях, обусловленных барьерами внутреннего вращения и межмолекулярными контактами (Сёрф, Петерлин, Штокмайер, Будтов, Светлов и Готлиб, де Жен и др.).

В 60–70-е гг. развитие теории релаксационных свойств макромолекул шло в значительной мере по линии уточнения полуфеноменологических и модельно-молекулярных теорий, в которых уже более детально учитывались конкретные локальные молекулярные механизмы подвижности: поворотнo-изомерный и крутильнo-колебательный, введенные ранее в статистические теории равновесной гибкости Волькенштейном и Бреслером с Я. Френкелем.

Эти направления в значительной мере были стимулированы успехами статистической физики макромолекул, основанными на поворотнo-изомерной концепции и конформационной статистике, разработанной Волькенштейном и его школой (Бирштейн, Птицын и Готлиб), на фундаментальных работах Флори по статистической механике полимеров, на известных работах Нагаи, Лифсона и др.

Были развиты модельные решеточные теории релаксационных свойств полимерных цепей, отвечающие дискретному поворотнo-изомерному механизму подвижности (Штокмайер, Готлиб, Даринский, Присс и Попов, Ивата с сотр., Моннери и др.).

Исследования динамических, реооптических и других свойств жесткоцепных полимеров, а также полимеров и биополимеров с ограниченной термодинамической гибкостью, особенно в работах Цветкова с сотр., привели к необходимости создания динамической теории полужестких цепей. Такие теории для полужестких цепей, обладающих жест-

костью на изгиб, были предложены в работах Херста и Харриса, Саймона, Янинка и Саммерфилда, Готлиба, Светлова, Ануфриевой и Торчинского, Биксона и Цванцига и др.

Уже в 1970 г. анализ экспериментальных данных и теоретические оценки привели авторов данной книги к гипотезе о совместном кооперативном механизме локальных движений в гибкоцепных полимерах в растворе, представляющем собой сочетание „однобарьерных” поворотно-изомерных перескоков и крутильно-колебательного подстраивания „хвостов” цепи, примыкающих к связи, вокруг которой идет изомеризация.

Несколько позднее и независимо это положение было высказано Моравцом и другими авторами; в последние годы оно было доказано путем прямого моделирования броуновской динамики полимерных цепей на ЭВМ Фиксманом, Гельфандом и др. и в работах авторов.

Последние 15 лет характеризуются мощным всплеском исследований по теории релаксационных или более широко — кинетических — свойств полимеров, в которых можно выделить несколько основных направлений. Обращение к теоретической физике полимеров ряда ведущих физиков-теоретиков из неполимерной „общей” теоретической физики (Лифшиц, Эдвардс, Де Жен и др.) привело к тому, что в статистическую физику и в физическую кинетику полимеров вошли физические и математические представления и методы, разрабатываемые в современной теоретической физике применительно к неполимерным кооперативным системам, в том числе методы флуктуационной теории фазовых переходов II рода, методы теории поля.

Следует, впрочем, отметить, что и ранее теории статистических и динамических свойств полимеров использовали идеи и математические методы, заимствованные из общей неполимерной статистической физики, кинетики или из классической физической и органической химии малых молекул. В работах Кирквуда и др. применялись обобщенные многочастичные диффузионные уравнения; Кун в теории внутренней вязкости использовал представления о кинетике переходов через потенциальные барьеры для малых молекул; Волькенштейн предложил поворотно-изомерную концепцию, обобщающую соответствующие представления классической органической химии малых молекул, и применил идеи и методы статистики неполимерных кооперативных систем (модель Изинга).

Наряду с традиционными методами статистической физики и кинетики полимеров возник так называемый скейлинговый подход (или принцип масштабной инвариантности), который, как оценивал его Лифшиц в предисловии к монографии де Жена, оказался чрезвычайно плодотворным. Распространение указанного подхода на динамические явления позволяет, используя соотношения размерности между динамическими характеристиками (фундаментальные времена релаксации или времена нормальных мод, коэффициент диффузии и т. д.) и соответствующими

характерными размерами (гидродинамический радиус цепи, корреляционная длина и т. д.), получить зависимости динамических параметров от концентрации и молекулярной массы полимера в различных условиях.

В работах другого направления (Эдвардс и Фрид, Фиксман и Ковакс, Ямакава и др.) используются обобщенные формы многочастичных диффузионных уравнений полимерной цепи (что является развитием методов Кирквуда), учитывающие как объемные гидродинамические и концентрационные эффекты, так и локальную микроструктуру цепи (включая геометрические ограничения — жесткие валентные связи и углы).

Применяется общий статистический метод „оператора проектирования” Мори, позволяющий из обобщенного диффузионного уравнения получать непосредственно уравнения, описывающие изменение во времени интересующего нас набора динамических величин (или их Фурье-компонентов в пространстве волновых векторов), например, для автокорреляционных функций флуктуации плотности при изучении процессов динамического рассеяния.

К числу принципиальных достижений теории физической кинетики макромолекул в концентрированных растворах и расплавах следует отнести важные качественные представления о рептанционном характере движений в этих системах, выдвинутые Эдвардсом и де Женом. Эта простая и наглядная концепция, в настоящее время облеченная рядом авторов в строгую и весьма разветвленную математическую форму, позволяет заменить в первом приближении рассмотрение средне- и крупномасштабной кооперативной динамики цепи в конденсированной среде, составленной из многих цепей, рассмотрением динамики отдельной цепи, ползущей вдоль изгибающейся трубки или канала определенной толщины.

В других подходах динамические кооперативные эффекты вводятся через средние самосогласованные поля, зависящие от времени (Эдвардс, Грант), либо же рассматриваются сеточные модели (Ронка, Готлиб и др.), в которых кооперативные движения проявляются через многочастичные межъядерные нормальные моды сетчатой (или разветвленной) полимерной системы.

Еще одно важное направление связано с численными методами имитации молекулярных движений на ЭВМ. В начале 60-х гг. Штокмайер и Вердые начали исследования полимерной динамики для достаточно простых решеточных моделей полимерных цепей методом Монте-Карло. В этом методе задаются типы элементарных перестроек конформаций цепи, а затем разыгрывается временное изменение ансамбля цепей. В дальнейшем в работах Жени и Моннери, Тарана, Гриднева, Скворцова, Бириштейн и Готлиба и др. метод Монте-Карло получил дальнейшее развитие.

Наиболее детальное описание макромолекулярной динамики с учетом микроструктуры и локальных взаимодействий дает прямая имитация молекулярного движения на ЭВМ методами молекулярной и броуновской динамики. В методе МД численно решаются уравнения классичес-

кой механики для малого объема полимерной системы, содержащего частицы цепей и растворителя. Развитие этого направления в Советском Союзе стало возможным благодаря разработке специальных математических методов молекулярной динамики цепных молекул с жесткими связями в пионерских работах Балабаева, Гривцова и Шноля в 1972–75 гг. Этот метод позволил начать широкие исследования локальной динамики полимерных цепей, развитые в работах Балабаева, Гривцова, Даринского, Готлиба, Неелова, Лукьянова, Олейника, Мазо и др. Несколько позднее исследования МД были начаты и за рубежом как применительно к обычным полимерам, так и, особенно интенсивно, для биополимеров, в работах Риккерта, Гунстерена, МакКаммона и др.

В методе БД решаются не уравнения движения, выведенные в классической механике, а уравнения Ланжевена для выделенной цепи на фоне вязкой матрицы, моделирующей окружающую среду (растворитель, другие макромолекулы). Работы с привлечением этого метода, начатые еще в конце 60-х гг. (Зимм и др.), получили развитие применительно к модельным цепям с заторможенным внутренним вращением в работах Фиксмана, Гельфанда, Даринского, Неелова, Клушина, Готлиба.

Методы прямой имитации молекулярного движения в отличие от численных методов моделирования на решеточных моделях цепи методами Монте-Карло позволяют детально изучать механизмы локальной подвижности в полимерах без априорных предположений о типе, характере и масштабах элементарных движений.

Хотя методы численного эксперимента (ЧЭ) не могут заменить физических аналитических теорий, их значение чрезвычайно велико. Методы ЧЭ позволяют получать количественную информацию о движении в случаях сложных систем из взаимодействующих частиц, когда аналитические теории бессильны. Кроме того, они позволяют сделать наглядной картину молекулярного движения.

Таким образом, к настоящему времени теория релаксационных явлений в макромолекулах стала чрезвычайно многоплановой, энергично развивающейся областью теоретической и „вычислительной” физики полимеров (или молекулярной физической кинетики в целом).

Сложность и разносторонность физической кинетики макромолекул естественно отражает сложный спектр различных типов молекулярных движений, присущий даже отдельной полимерной цепи с большой молекулярной массой ( $10^5$ – $10^6$ ) в разбавленном растворе. Даже в этом случае интервал времени релаксации может занимать  $\approx 6$  декад (от  $10^{-11}$ – $10^{-12}$  до  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  с). Переход к концентрированным растворам еще более расширяет этот интервал.

В экспериментальных методах изучения молекулярной подвижности, в процессах химического технологического или биологического функционирования макромолекул проявляются разные области релаксационного спектра, отличающиеся по пространственным и временным масштабам и отвечающие изменению во времени разных физических величин.

Из этого следует необходимость определенного ограничения круга вопросов, который может быть изложен в пределах одной монографии. Основная задача авторов – выявление и описание тех областей релаксационного спектра и тех типов движений, которые проявляются в соответствующих физических или химических процессах, отвечающих различным экспериментальным методам наблюдения или типом функционирования макромолекул. В то же время авторы несомненно понимают, что невозможно подробно изложить теории различных экспериментальных методов или явлений и процессов, контролируемых различными формами молекулярной подвижности.

Весьма обширные и полные сведения о релаксационных методах исследования полимеров, релаксационных явлениях или кинетических процессах, о взаимосвязи между подвижностью и структурой полимерных систем содержится в монографиях Виноградова и Малкина [1], Ферри [2], Цветкова, Эскина и Френкеля [3], Перепечко [4], Бартенева [5], Тагер [6], Гуля и Кулезева [7], Каргина и Слонимского [8], Иржака, Розенберга и Ениколопяна [9], Будтова и Консетова [10], Сажина и др. [11], Платэ и Шibaева [12], Бартенева и Зеленева [13] и сборниках [14, 15]. До настоящего времени не потеряли своего значения классические монографии Кобеко, Алфрея, Трелоара. За последние годы в советской и зарубежной литературе появился ряд обзоров [16–19], посвященных либо отдельным методам и явлениям, либо специальным проблемам молекулярной подвижности.

Наличие вышеуказанной литературы позволяет авторам сделать определенный упор на проблемах и результатах, еще не отраженных или не обобщенных в обзорах или монографиях, в частности, на теории локальных продольных и поперечных релаксационных процессов, на теории молекулярных механизмов локальных движений, на специфике проявления молекулярной подвижности в определенных экспериментальных методах и релаксационных явлениях, на численных методах моделирования и прямой имитации молекулярного движения на ЭВМ.

Возможно, что часть важных проблем не сможет найти адекватное отражение в монографии и в библиографии. Литература, цитируемая во введении, содержит лишь „опорные” работы, а более полная библиография приводится в связи с изложением в последующих главах или же содержится в других обзорах или монографиях (например, в статьях в [20]). Авторы учитывают также, что превосходное описание релаксационных явлений в макромолекулах в растворах, расплавах и гелях с позиции скейлингового подхода было дано в вышедшей недавно в русском переводе книге де Жена „Идеи скейлинга в физике полимеров” [21]. Наконец, читатели, интересующиеся математической стороной теории релаксационных явлений, особенно применительно к реологическим явлениям, могут обратиться к двухтомнику Бёрда и др. [22].