

УДК 541(24+64)

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В БЛОКЕ¹

© 1999 г. В. И. Иржак

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

Поступила в редакцию 18.06.98 г.

Принята в печать 13.07.98 г.

Рассмотрены известные в настоящее время методы оценки молекулярно-массового распределения полимеров в блоке, основанные на анализе кривой течения расплава, частотной зависимости релаксационного модуля, формы кривой спада свободной индукции (ЯМР), температурной зависимости податливости в области плато высокоэластичности (термомеханический анализ).

ВВЕДЕНИЕ

ММ и ММР являются важными структурными характеристиками полимеров. Для измерения ММ разработаны разнообразные методы, но лишь немногие из них можно использовать для оценки ММР. Наибольшее распространение для этих целей получила ГПХ, отличающаяся простотой и быстротой анализа, надежностью и сравнительно низкой стоимостью [1]. Другие методы (например, базирующиеся на фракционировании полимера) требуют большой затраты времени и средств. Так как в основе всех этих методов лежит анализ свойств разбавленных растворов полимеров, ММР многих полимеров, которые не могут быть переведены в раствор, вообще невозможно оценить. Разработаны, правда, подходы, основанные на деструкции полимеров [2], которые пока не нашли практического применения как из-за их трудоемкости, так и из-за того, что они не являются неразрушающими.

В связи с этим на протяжении последних 20 лет делались попытки использовать релаксационные свойства блочных полимеров, поскольку, как известно, спектр времен релаксации так или иначе связан с ММР полимеров. В настоящей работе кратко рассмотрены те подходы к оценке ММР, которые не связаны с использованием растворов полимеров.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ

В 1987 г. Малкин и Тейшев [3] задались вопросом: можно ли по кривой течения расплава полимера однозначно установить его ММР?

В основу своего анализа они положили зависимость вязкости монодисперсных полимеров η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$, которую выразили соотношением

$$\eta(\dot{\gamma}) = \begin{cases} \eta_0 & \text{при } \tau \leq \tau_s \\ \tau_s / \dot{\gamma} & \text{при } \tau > \tau_s \end{cases} \quad (1)$$

Здесь η_0 – наибольшая ньютоновская вязкость, τ_s – напряжение, при котором происходит срыв течения полимера.

Учитывая известное соотношение $\eta_0(M) = kM^a$ (M – ММ полимерной цепи) авторы получили формулу

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left[\int_0^{M(\dot{\gamma})} (kM^a)^{1/a} f(M) dM + \left(\frac{\tau_s}{\dot{\gamma}} \right)^{1/a} \int_{M(\dot{\gamma})}^{\infty} f(M) dM \right]^a \quad (2)$$

При этом предел интегрирования $M(\dot{\gamma}) = \left(\frac{\tau_s}{k\dot{\gamma}} \right)^{1/a}$.

Попытка нахождения функции ММР по заданной кривой течения (формула (2)) привела авторов к выводу о невозможности решения задачи в общем виде из-за ее неоднозначности [3]. Однако в следующей работе [4] вывод был более опти-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33358а) и Международного научно-технического центра (проект 96-358).

мистичным: если задаться некоторой унимодальной функцией ММР, характеризуемой небольшим числом параметров (в статье рассматривали распределение Бизли и логарифмическое нормальное распределение, двухпараметрические функции), то кривая течения оказывается весьма чувствительной к параметрам распределения. Таким образом, в общем виде задача нахождения ММР представляется некорректной, однако унимодальное распределение удастся охарактеризовать таким способом.

В работе [5] также обсуждали вопрос о возможности выразить ММР через кривую течения полимера. Предположив, что спектры времен релаксации монодисперсного полимера и фракции той же ММ в полидисперсном полимере идентичны, авторы получили соотношение, связывающее функцию ММР с параметрами кривой течения:

$$\sum_{i=m+1}^{\infty} w_i = \frac{\left[\left(\frac{\eta_{m+1}}{k}\right)^{1/a} - \left(\frac{\eta_m}{k}\right)^{1/a}\right]}{M_{m+1} - M_m} \quad (3)$$

Здесь w_i – массовая доля i -й фракции с ММ, равной M_i и вязкостью η_i .

В работе [6] выражение (3) было использовано для анализа ряда бидисперсных смесей, а также одного из промышленных образцов ПС, и было показано, что индексы полидисперсности, определенные этим способом и методом ГПХ, близки. Несмотря на то, казалось бы оптимистичный результат, авторы работы [6] считают, что на этом основании нельзя говорить о возможности использования реологического подхода к решению задачи о характеристике ММР произвольного вида, и потому согласиться с выводами работы [4].

ДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Использование частотной зависимости действительного и мнимого модулей для определения ММР полимеров привлекает внимание исследователей более 30 лет. По-видимому, первые работы в этом направлении датируются 1957 г. [7–9]. В основе данного подхода лежат теоретические или эмпирические соотношения между спектром времен релаксации и ММ полимеров [10–12]. На более простым вариантом теории динамики полимерных цепей является хорошо известная модель Rouse, и именно на ней базируются попытки Nipomiyu [13–15]. Позднее [16] в основу расчетов была

положена более сложная модель Doi-Edwards'a [17], учитывающая фактор высокой концентрации полимера и связанного с этим интенсивного межцепного взаимодействия.

Исследования, выполненные с использованием монодисперсных образцов различных полимеров и их (в основном) бинарных смесей, показали [18–25] следующее.

Кривые зависимости действительного модуля полимера с узким ММР от частоты $G'(\omega)$ в обычно используемых двойных логарифмических координатах практически совпадают в области высоких частот (плато высокоэластичности); сильное различие наблюдается на низкочастотных “хвостах”; их совмещения можно достичь, используя фактор сдвига, т.е. умножив (разделив) значение времени (частоты) на величину, пропорциональную M^α , где $\alpha = 3.4–3.7$ [10–12, 26, 27].

Кривые зависимости мнимого модуля от частоты $G''(\omega)$ характеризуются наличием максимума, положение которого зависит от ММ полимера в той же мере, как и низкочастотные “хвосты” кривой $G'(\omega)$.

Соответствующие кривые бинарных смесей аналогичны, однако полного совпадения не наблюдается, а именно, низкочастотные “хвосты” зависимости $G'(\omega)$ и пики зависимости $G''(\omega)$, относящиеся к высокомолекулярному компоненту, сдвигаются в сторону более высоких частот (по сравнению с монодисперсным образцом), и наоборот, характеристики низкомолекулярного компонента сдвигаются в сторону более низких частот.

Этот эффект связывают с наличием межцепного взаимодействия (так называемый coupling effect) [22, 23, 28–32], который также проявляется в том, что относительно низкомолекулярные цепи (длина которых меньше M_e – ММ цепи между зацеплениями) в среде ориентированной высокомолекулярной матрицы ориентируются в определенной степени.

Другая особенность кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в случае бинарных смесей монодисперсных полимеров заключается в том, что высота плато высокоэластичности в первом случае и пика – во втором зависят от относительной концентрации компонентов. На кривых $G'(\omega)$ наблюдается “ступенька”; кривые $G''(\omega)$ характеризуются наличием двух пиков, соотношение высоты которых определяется соотношением концентраций компонентов. Однако данные о связи между этими величинами и концентрацией высокомолекулярного компонента достаточно противоречивы. Разными авторами предлагаются различные формулы. Так, в

работе [33] полагают справедливой линейную зависимость

$$G'(t) \approx \phi_1 G'_1(t/\lambda_1) + \phi_2 G'_2(t/\lambda_2), \quad (4)$$

где ϕ – концентрация компонента, λ – эмпирический коэффициент, отражающий coupling effect (см. также работы [13–15]).

Формула (4) носит эмпирический характер, однако в ее основе лежат теоретические соотношения рептационной модели диффузии полимерных цепей в ее простейшем виде [17]: предполагается, что движение цепей осуществляется внутри трубки, но независимым от окружающей среды образом. Вместе с тем наблюдали [34] квадратичную и даже кубическую зависимость, хотя больше склоняются к квадратичной [10, 35–37], обосновывая ее также рептационной моделью, но усложненной учетом различных деталей [38–41]. Предлагаемые в литературе эмпирические и полуэмпирические правила смесей суммированы в работе [23].

В работе [20] разработана процедура определения ММР с учетом квадратичной зависимости действительного модуля от концентрации высокомолекулярного компонента. Основывается она на представлении о том, что каждую фракцию можно характеризовать соответствующей ее ММ частотой, ниже которой вкладом этой фракции в релаксационный модуль можно пренебречь. Фракции с более высокой ММ вносят вклад в величину $G'(\omega)$ в соответствии с квадратичным по концентрации (массовой доле w_i) законом

$$w_i = \left[\frac{G'(\omega_i)}{G_N^0} \right]^{1/2} \quad (5)$$

Сопоставление полученных таким образом результатов с данными ГПХ показали [20], что для бинарных смесей динамический метод дает более заметное расхождение, чем результаты, основанные на анализе кривой течения.

В работе [6] для оценки ММР предложено использовать частотную зависимость вязкости, которая, как известно, связана как с действительной, так и мнимой частями релаксационного модуля [10, 11]

$$\eta(\omega) = \frac{\sqrt{(G'(\omega))^2 + (G''(\omega))^2}}{\omega} \quad (6)$$

Сопоставление различных подходов приводит [6] к выводу, что именно в последнем случае наблюдается наилучшее совпадение с данными

ГПХ. На основе зависимости $G'(\omega)$ получают завышенные результаты, кривая $G''(\omega)$ приводит к несколько заниженным данным.

Однако все эти исследования относятся к бинарным модельным смесям, и нам неизвестны результаты анализа полимеров более сложного состава с произвольным ММР.

Есть сведения [42] об использовании динамических характеристик полимеров для оценки такого параметра ММР как индекс полидисперсности

$$\gamma = M_w/M_n \quad (7)$$

Предполагается, что мерой этой величины может служить точка пересечения кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$. Однако пока это только предположение, данные по этому поводу практически отсутствуют.

МЕТОД СПИН-СПИНОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ (ИМПУЛЬСНЫЙ ЯМР)

Существенной особенностью обоих рассмотренных выше подходов является то, что объектом их исследования являются только линейные полимеры. Понятно, что первый метод и не может претендовать на анализ сетчатых полимеров, поскольку в данном случае стационарное течение не может быть реализовано. В этом отношении более многообещающим является ЯМР в его импульсном варианте, т.е. также релаксационный метод. Проводимые в Институте проблем химической физики РАН исследования спин-спиновой релаксации в линейных и сетчатых полимерах [43–45] явились основой для разработки метода оценки ММР линейных полимеров и цепей полимерных сеток.

Непосредственно связь между формой линии спада свободной индукции $I(\omega)$ и функцией ММР $P(N)$ выражается формулой [43]

$$I(\omega) \approx \int P(N) dN \frac{d\omega_{\text{лок}}}{d\cos\theta} \quad (8)$$

и временная зависимость спада свободной индукции при достаточно высокой температуре ($T > T_c + 100$) определяется выражением

$$G(t) = \int_0^{N\pi/2} \int_0^\pi g(N, \theta, t) P(N) d\cos\theta dN, \quad (9)$$

где

$$g(N, \theta, t) \approx \exp\{-b_{02}^2(3\cos^2\theta - 1)^2 t^2 \ln NN^{-2}\} \quad (10)$$

$$b_{02} = \omega_{\text{лок}}$$

Спад свободной индукции при этом характеризуется наличием длинной медленно спадающей компонентой, начальный участок которой содержит информацию о ММР, а конечный участок пропорционален средней длине цепи между зацеплениями и обратно пропорционален t . Отсюда следует, что таким методом удастся оценить ММР тех полимерных цепей, величина которых не превосходит длину участка цепи между зацеплениями N_0 . Сопоставление с экспериментом показало [46], что $N_0 \approx 10^5$ сегментов. Следует отметить, что величина сегмента не определена независимым методом, и это обстоятельство привносит некоторую неопределенность в результаты при использовании данного подхода.

Формула (9) применима и для анализа сетчатых полимеров [46–49]. Оказалось, что интеграл функции $G(t)$

$$F(t) = \int_0^t G(\tau) d\tau \approx -0.03 \langle N^2 \rangle + \langle N \rangle t \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \quad (11)$$

и коэффициенты этого линейного уравнения определяют индекс полидисперсности цепей сетки γ_c

$$\gamma_c = \frac{M_{wc}}{M_{nc}} = \frac{\langle N^2 \rangle}{\langle N \rangle^2} \quad (12)$$

Таким образом, анализ кривой спада свободной индукции позволяет оценить ММР цепей не только линейных, но и сетчатых полимеров.

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ МЕТОД

В серии работ, выполненных в ИПХФ РАН (см., например, работы [50, 51]), была показана возможность использования термомеханического анализа (ТМА) для определения ММР как линейных полимеров, так и межузловых цепей полимерных сеток. Таким образом, он более универсален по сравнению с динамическими и реологическими подходами. Метод ТМА привлекателен тем, что используемый температурный интервал существенно ниже, чем в работах, связанных с исследованием расплавов полимеров. По сравнению с методом, основанным на ЯМР, метод ТМА не требует сложной аппаратуры.

Использование ТМА для определения ММР линейных полимеров основано на открытой Каргиным и Слонимским около полувека тому назад [52] связи протяженности плато высокоэластичности (разности температур стеклования T_c и начала течения T_t полимеров) с их ММ, которая выражается формулой, оказавшейся аналогичной уравнению Вильямса–Ландела–Ферри. Дальнейшие исследования [53] показали, что форма термомеханической кривой в области плато высокоэластичности весьма чувствительна к полидисперсности полимера, что обусловлено зависимостью температуры течения полимера T_t от его ММР.

Решение прямой задачи: как теоретически определить температуру начала течения линейного полимера T_t в условиях ТМА полимера, исходя из его химической структуры и ММ, было предложено в работе [54]. Однако авторы [54] достаточно пессимистически отнеслись к возможности использования ТМА для определения ММР.

Теоретическое обоснование подхода было предложено в работах [55, 56] и основано на модели физической сетки [57].

Наиболее очевидным образом величину релаксационного модуля (деформации или податливости) линейного полимера можно связать с его ММР, используя классическую теорию эластичности сеток и допустив температурную зависимость концентрации узлов (гель-золь-переход). Именно эта идея рассмотрена в работе [55]. Однако наличие связи между характером деформации сетчатого полимера и ММР межузловых цепей потребовало усложнить теоретический подход [56]. Формально одни и те же закономерности термомеханического поведения как линейных, так и сетчатых полимеров были получены исходя из следующей физической картины: определяющим фактором является температурно-временная зависимость релаксации конформации полимерной цепи. При этом кинетический закон может быть с достаточной точностью выражен ступенчатой функцией: релаксация протекает в узком временном интервале вблизи значения характерного времени релаксации. Последняя величина связана с ММ макромолекулы (межузловой цепи сетки).

Если в основу механических свойств системы положить модель Кельвина–Фойхта, то справедливыми оказываются следующие соотношения [56], связывающие функцию $\phi(T)$, которая несет информацию об ММР ($\phi(T)$ представляет собой, по существу, интегральную функцию ММР, но выраженную не через ММ фракции, а через тем-

пературу течения полимерной цепи данной ММ), с деформацией линейного полимера

$$\varphi(T) = \frac{\varepsilon_T - \varepsilon_0}{\varepsilon_T} \quad (13)$$

и сетчатого полимера

$$\varphi(T) = \frac{\varepsilon_T - \varepsilon_0}{\varepsilon_T} \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_p - \varepsilon_0} \quad (14)$$

Здесь

$$\varphi(T) = \sum_{j=1}^{\infty} \omega_j \delta_j(t, T) \quad (15)$$

$$\delta_j(t, T) = \delta(t - \theta_j(T)) = \begin{cases} 0, & t < \theta_j(T) \\ 1, & t > \theta_j(T) \end{cases} \quad (16)$$

$\theta_j(T)$ – время релаксации конформации цепи; ε_T , ε_p и ε_0 – текущая (при данной температуре), равновесная (в случае сетчатых полимеров) деформация и деформация полимера с бесконечно большой ММ. Последняя величина (ε_0) отражает ту часть температурной зависимости модуля, которая не зависит от ММ и ММР полимера.

Метод ТМА может быть реализован для различных видов нагружения полимерных образцов, в частности, пенетрация и сжатие нашли наиболее широкое распространение.

Величину деформации образца получают как разность между смещением штока при выбранной нагрузке и дилатометрической кривой. В случае деформации сжатия истинная деформация пропорциональна смещению штока, в случае пенетрации сферического штока величина перемещения штока h связана с модулем упругости образца E законом Герца [58]

$$E = \frac{3(1 - \mu^2)P}{4r^{1/2}h^{3/2}}, \quad (17)$$

где μ – коэффициент Пуассона материала, P – нагрузка, r – радиус штока.

Следовательно, деформация ε , определяемая как отношение нагрузки к модулю упругости, будет пропорциональна смещению штока в степени $3/2$, т.е. $\varepsilon \propto h^{3/2}$.

Центральной проблемой при использовании метода ТМА является установление соотношения между температурой и ММ, т.е. переход от функции $\varphi(T)$ к интегральной функции ММР – $\varphi(M)$. Та-

кая замена возможна благодаря тому, что время релаксации конформации цепей с данной ММ предполагается не зависящим от того, является ли эта фракция единственной (монодисперсный полимер), составляет ли только некоторую долю в смеси из набора фракций (полидисперсный полимер), или речь идет о межузловых цепях сетчатого полимера. Таким образом, задача на первый взгляд выглядит довольно простой: необходимо найти зависимость ширины плато высокоэластичности $\Delta T = T_T - T_c$ от ММ. Однако экспериментально такую связь установить весьма трудно. Первая трудность заключается в определении величины ε_0 кривой деформации полимера с бесконечно большой ММ. Очевидно, что эту величину (и ее температурную зависимость) можно найти, исследуя модельные образцы с узким ММР и большой ММ в широкой температурной области плато высокоэластичности. Обнадеживающим является то обстоятельство, что величина деформации (податливости) полимеров в области плато высокоэластичности весьма слабо зависит от температуры (естественно, если ММР полимера достаточно узко).

Основная же трудность связана с тем, что температурный переход от высокоэластического состояния к течению сильно зависит от ширины ММР. Видимо, поэтому в литературе предложено несколько формул, определяющих связь $\Delta T(M)$: от формулы Каргина–Слонимского до той, что приведена в работе [50].

Для полимеров с узким ММР данный переход выглядит достаточно резким [59], следовательно, температуру перехода можно определить без большой ошибки. Поэтому использование таких полимеров для калибровки позволяет получить калибровочный график, как, например, в работах [50, 55]

$$\ln M = A + BX/(1 + X), \quad (18)$$

где $X = (T_T - T_c)/T_c$ или

$$\ln M = A + B(1 - T_c/T_T), \quad (19)$$

причем $A \approx 3$, а $B \approx 17$ [55].

В ряде случаев [50] оказались вполне применимыми уравнения, по форме аналогичные формуле Каргина–Слонимского: $\lg M = 1.6 + 20\Delta T/(200 + \Delta T)$ для полярных и $\lg M = 2.0 + 10\Delta T/(100 + \Delta T)$ для неполярных полимеров.

Отметим, что в последнем случае калибровочный график был получен следующим образом: из анализа дифференциальной кривой ММР, полу-

ченной методом ГПХ, находили минимальное и максимальное значения ММ, соответствующие этой кривой, и сопоставляли их со значениями температуры начала и конца релаксации того же полимера. Очевидно, что это как раз те области кривых распределения, где ошибка определения параметров наибольшая. Именно потому такой подход при нахождении калибровочной кривой вряд ли можно считать корректным.

К решению проблемы калибровки можно подойти иначе, если использовать полимеры с произвольным, но охарактеризованным ММР, например, с использованием ГПХ. Метод заключается в следующем [60].

Интегральную кривую ММР, полученную из данных ГПХ, сравнивают с интегральной кривой, определенной методом ТМА и построенной в координатах $\phi(T) - (1 - T_g/T)$. Сопоставление величин ММ и T , соответствующих одному и тому же значению интегральной доли, позволяет найти соотношение между ММ и температурой, т.е. построить калибровочный график для широкого интервала ММ по одной кривой. Использование для калибровки не двух, как в работе [50], а целого набора точек, позволяет минимизировать ошибку при сопоставлении величин ММ и соответствующих температур.

В работах [50, 51, 55, 56] приведены примеры успешного использования ТМА метода для определения ММР линейных и межузловых цепей сетчатых полимеров.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Особое место среди "безрастворных" методов определения ММР занимает масс-спектрометрия в варианте анализа времени пролета при лазерной десорбционной ионизации полимеров (MALDI-TOF – matrix assisted laser desorption ionization time-of-flight analysis) [61, 62]. Эта особенность связана с тем, что метод предполагает получение смеси полимера с матрицей, в качестве которой служит, например, *транс*-3-индол акриловая кислота с добавлением небольших количеств соли (трифторацетат серебра или калия, возможно, NaCl и т.п.) [63]. И хотя анализу подвергают сухую смесь, ее получение осуществляется путем растворения обоих компонентов. Кроме того, считается, что метод применим для анализа полимера с довольно узким ММР (индекс полидисперсности не должен превышать величину 1.3) [64]. Метод позволяет получить абсолютные концентрации фракций с $M = 5 \times 10^2 - 3 \times 10^4$. Более высокомолекулярный полимер разделить

на отдельные фракции не удастся, но возможно определить средние значения M_w и M_n .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение существующих в настоящее время подходов к определению ММР полимеров "безрастворными" методами показывает, что по существу сколько-нибудь разработанных методик нет. Это связано главным образом с тем, что отсутствует теория, в достаточной степени учитывающая эффект взаимного влияния цепей разной ММ – coupling effect. Возможно, определенные перспективы могут появиться на основе развития теории спаренных мод [65–68].

Пожалуй, наиболее продвинутом в экспериментальном плане является подход, основанный на ТМА: по-видимому, coupling effect проявляется сильнее в экспериментах, связанных с определением временных (частотных) характеристик, чем при определении температурных параметров деформации полимеров. Поэтому и теоретические построения в данном случае оказались довольно простыми. Кроме того, есть основания полагать, что описанный метод удастся использовать при анализе не только аморфных полимеров, но и полимерных смесей и композитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
2. Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973.
3. Малкин А.Я., Тейшев А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2230.
4. Малкин А.Я., Тейшев А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 175.
5. Bersted B.H., Slee J.D. // J. Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. № 10. P. 2631.
6. Tuminello W.H., Cudre-Mauroux N. // Polym. Eng. Sci. 1991. V. 31. № 20. P. 1496.
7. Ninomiya K., Fujita H. // J. Colloid Sci. 1957. V. 12. № 1. P. 204.
8. Ninomiya K., Fujita H. // J. Polym. Sci. 1957. V. 24. № 1. P. 233.
9. Ninomiya K., Fujita H. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 4. P. 814.
10. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1980.
11. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.

12. Френкель С.Я., Бартнев Г.М. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
13. Ninomiya K. // J. Colloid Sci. 1959. V. 14. № 1. P. 49.
14. Ninomiya K. // J. Colloid Sci. 1962. V. 17. № 5. P. 759.
15. Ninomiya K., Ferry J.D. // J. Colloid Sci. 1963. V. 18. № 3. P. 421.
16. Wu S. // Polym. Mater. Sci. 1984. V. 50. № 1. P. 43.
17. Doi M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamics. Oxford: Clarendon Press, 1986.
18. Onogi S., Masuda T. // Kobunshi. 1968. V. 17. P. 640. Цит. по Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1970.
19. Виноградов Г.В. // Механика полимеров. 1975. № 1. С. 160.
20. Tuminello W.H. // Polym. Eng. Sci. 1986. V. 26. № 19. P. 1339.
21. Rubinstein M., Colby R.H. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 9. P. 5291.
22. Ylitalo C.M., Kornfeld J.H.A., Fuller G.G., Pearson D.S. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 3. P. 749.
23. Jackson J.K., Winter H.H. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 10. P. 3146.
24. Hayes C., Bokobza L., Boue F., Mendes E., Monnerie L. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 14. P. 5036.
25. Fuchs K., Friedrich Chr., Weese J. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 17. P. 5893.
26. Fodor J.S., Hill D.A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1271.
27. Adachi K., Kotaka T. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 1. P. 120.
28. Merrill W.W., Tirrell M., Jarry J.-P., Monnerie L. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 2. P. 896.
29. Doi M., Pearson D., Kornfeld J., Fuller G.G. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 3. P. 1488.
30. Watanabe H., Kotaka T., Tirrell M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 201.
31. Seidel U., Stadler R., Fuller G.G. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 6. P. 2066.
32. Seidel U., Stadler R., Fuller G.G. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 10. P. 3739.
33. Fujimoto T., Dzaki M., Nagasawa M. // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. № 1. P. 129.
34. Kurata M., Osaki K., Einaga Y., Sugie T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1974. V. 12. № 5. P. 849.
35. Graessley W.W. // Faraday Symp. Chem. Soc. 1983. V. 18. P. 7.
36. Graessley W.W. // Physics Properties of Polymers. Ed. by Mark J.E., Eisenberg A. Graessley W.W. L.Mandelkern, J.L. Koenig. Washington: Am. Chem. Soc., 1984. P. 97.
37. Tuminello W.H. // Polym. Eng. Sci. 1989. V. 29. № 5. P. 645.
38. Graessley W., Struglinski M. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 3. P. 1754.
39. Rubinstein M., Hefland E., Pearson D. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 3. P. 822.
40. Watanabe H., Tirrell M. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 3. P. 927.
41. Des Cloizeaux J. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 17. P. 4678.
42. Bafna S.S. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. № 1. P. 111.
43. Марченков В.В., Хитрин А.К. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 10. С. 1399.
44. Карнаух Г.Е., Лундин А.А., Провоторов Б.Н., Сумманен К.Т. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1987. Т. 91. № 6. С. 2229.
45. Иванов Е.И., Провоторов Б.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1995. Т. 107. № 2. С. 473.
46. Кулагина Т.П., Марченков В.В., Провоторов Б.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 1. С. 23.
47. Кулагина Т.П., Марченков В.В., Провоторов Б.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 381.
48. Kulagina T.P., Litvinov V.M., Summanen K.T. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1993. V. 31. № 2. P. 241.
49. Кулагина Т.П. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Черно-голова: ИХФЧ РАН, 1995.
50. Пат. 1763952 Россия. 1993.
51. Пат. 2023255 Россия. 1994.
52. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // Докл. АН СССР. 1948. Т. 62. № 1. С. 239.
53. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979.
54. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 63.
55. Ольхов Ю.А., Иржак В.И., Батулин С.М. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 849.
56. Варюхин С.Е., Иржак Т.Ф., Ольхов Ю.А., Батулин С.М., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 671.
57. Иржак В.И., Королев Г.В., Соловьев М.Е. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 179.
58. Timoshenko S., Goodier J.N. Theory of Elasticity. New York: McGraw-Hill, 1968.
59. Ольхов Ю.А., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 10. С. 1706.
60. Альянова Е.Е., Бравая Н.М., Пономарева Т.И., Цветкова В.И., Недорезова П.М., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 10. С. 1691.

61. Creel H.S. // Trends Polym. Sci. 1993. V. 1. № 4. P. 336.
62. Bahr U., Deppem A., Karas M., Hillenkamp F. // Anal. Chem. 1992. V. 64. № 17. P. 2866.
63. Guo B., Rashidzadeh H. Proc. Conf. ANTEC-98. Atlanta, Georgia. 1998. V. II. P. 2096.
64. Montaudo G., Garazzo D., Montaudo M.S., Puglisi C., Samperi F. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 25. P. 7983.
65. Schweizer K.S. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 9. P. 5802.
66. Schweizer K.S. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 9. P. 5822.
67. Tang H., Schweizer K.S. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 2. P. 779.
68. Schweizer K.S., Szamel G. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 5. P. 1934.

Methods for Determination of the Molecular Mass Distribution of Bulk Polymers

V. I. Irzhak

*Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,
plo Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—Various methods currently used for determination of the molecular mass distribution of block polymers are considered with special attention to those based on analysis of the melt flow curves, the frequency dependence of the relaxation modulus, the shape of the free induction decay (nuclear magnetic resonance), and temperature dependence of the polymer ductility in the region of the high-elasticity plateau (thermomechanical analysis).