

В. А. КАРГИН  
Г. Л. СЛОНИМСКИЙ

КРАТКИЕ

---

ОЧЕРКИ

---

ПО ФИЗИКО

---

ХИМИИ

---

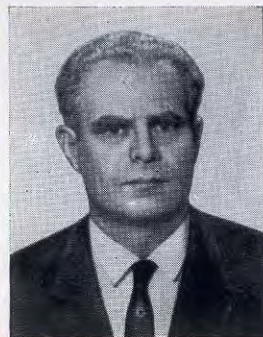
ПОЛИМЕРОВ

В.А.КАРГИН  
Г.Л.СЛОНИМСКИЙ

КРАТКИЕ  
ОЧЕРКИ  
ПО ФИЗИКО-  
ХИМИИ  
ПОЛИМЕРОВ



**КАРГИН** Валентин Алексеевич, академик, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений МГУ имени М. В. Ломоносова, заведующий лабораторией коллоидной химии Физико-химического института им. Л. Я. Карпова. Основные работы посвящены проблемам коллоидной химии, синтеза, модификации и исследования структуры и свойств высокомолекулярных соединений. Родился 23 января 1907 г. в г. Днепропетровске. Окончил физико-математический факультет МГУ в 1930 г.



**СЛОНИМСКИЙ** Григорий Львович, профессор, доктор химических наук, заведующий лабораторией физики полимеров Института элементоорганических соединений АН СССР. Основные работы посвящены теории деформации полимерных тел, исследованию связи физических свойств полимеров с их структурой, проблеме структуры и свойств искусственной пищи. Родился 14 ноября 1915 г. в г. Ленинграде. Окончил физический факультет МГУ в 1937 г.

В. А. КАРГИН, Г. Л. СЛОНИМСКИЙ

КРАТКИЕ  
ОЧЕРКИ  
ПО ФИЗИКО-  
ХИМИИ  
ПОЛИМЕРОВ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ



ИЗДАТЕЛЬСТВО · ХИМИЯ · МОСКВА · 1967

*Книга является расширенным и переработанным вторым изданием «Кратких очерков по физико-химии полимеров», вышедших в 1960 г.*

*При переработке основное внимание было уделено рассмотрению новейших данных по надмолекулярным структурам и их роли в формировании свойств полимерных тел во всех состояниях.*

*Книга предназначена для научных работников, инженеров, аспирантов и студентов старших курсов, интересующихся физико-химией полимеров.*

# СОДЕРЖАНИЕ

От авторов _____	5
<b>О черк I</b>	
СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МОЛЕКУЛЯРНОМ СТРОЕНИИ ПОЛИМЕРОВ _____	7
1. Ранние представления о полимерах _____	7
2. Современные представления о молекулярном строении поли- меров _____	13
<b>О черк II</b>	
СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРНЫХ ТЕЛ _____	24
1. Упорядоченность взаимного расположения макромолекул _____	24
2. Надмолекулярная структура аморфных полимеров _____	28
3. Надмолекулярная структура кристаллических полимеров _____	44
<b>О черк III</b>	
ОСОБЕННОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ _____	68
1. Релаксационные явления _____	68
2. Оценка гибкости цепных макромолекул _____	76
3. Макроописание полимерных тел _____	80
<b>О черк IV</b>	
СТЕКЛОБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ _____	84
1. Зависимость температуры стеклования от молекулярного веса и гибкости цепных молекул _____	84
2. Особенности полимерных стекол _____	91
<b>О черк V</b>	
ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ _____	99
1. Механические релаксационные явления _____	106
2. Релаксационные явления в диэлектриках _____	118
<b>О черк VI</b>	
ВЯЗКО-ТЕКУЧЕЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ _____	120
1. Истинное и кажущееся течение полимеров _____	120
2. Основные закономерности течения полимеров _____	124

3. Течение смесей полимеров с низкомолекулярными жидкостями	132
4. О механической модели линейного полимера	134

## О черк VII

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ	139
1. Общая характеристика процесса кристаллизации полимера	139
2. Механические свойства кристаллических полимеров	152

## О черк VIII

БОЛЬШИЕ ДЕФОРМАЦИИ И ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ	165
1. Ориентационные явления в полимерах	165
2. Ориентированные аморфные и кристаллические полимеры	172
3. Анизотропия свойств и механизм разрыва	178

## О черк IX

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ И РАСТВОРИМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ	185
1. О совместимости полимеров с растворителями	185

## О черк X

КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ	205
1. Пластификация полимеров	205
2. Студни	213

Заключение	222
------------	-----

Литература	223
------------	-----

Предметный указатель	228
----------------------	-----

## ОТ АВТОРОВ

Химия и физика полимерных веществ стремительно развились в середине текущего столетия и превратились в четко оформленный самостоятельный раздел науки — физико-химию полимеров.

Авторы этой книги на протяжении многих лет участвовали в разработке современных представлений о структуре, а также о механических и термодинамических свойствах полимеров и их растворов.

Изложению этих разделов физико-химии полимеров и посвящены очерки.

После открытия глобулярной и пачечной структуры полимеров произошла ломка многих старых представлений о связи между структурой и свойствами полимеров. Этот процесс еще не закончился. Поэтому в очерках в тех случаях, когда еще не все выяснено, излагаются также и старые представления.

Эта книга не является монографией, но она может служить пособием для лиц, желающих ознакомиться с существом основных научных представлений в области физико-химии полимеров



## СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МОЛЕКУЛЯРНОМ СТРОЕНИИ ПОЛИМЕРОВ

### 1. РАННИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПОЛИМЕРАХ

**В**ыделение полимеров в отдельную группу веществ обусловлено наличием у них ряда особых свойств. Отличие полимеров от низкомолекулярных соединений особенно резко обнаруживается в механических свойствах как их самих, так и их растворов. Действительно, для твердых тел характерны большие прочности при очень малых величинах обратимых деформаций. Для жидкостей, наоборот, характерна способность к неограниченной деформации при отсутствии ощутимой прочности. Наряду с этим мы знаем ряд материалов, механические свойства которых являются сочетанием свойств твердых тел и жидкостей. Они прочны и способны к значительным механически обратимым (высокоэластическим) деформациям. Это очень многочисленная группа веществ, к которой относятся почти все животные и растительные материалы (например, хлопок, шелк, шерсть, кожа, натуральный каучук), а также синтетические каучуки, волокна и пластические массы. Именно эта группа веществ и относится к группе высокополимерных тел.

Растворы полимеров отличаются повышенной вязкостью и проявляют ряд термодинамических аномалий, причем эти аномалии всегда таковы, как если бы в растворе содержалось большее число частиц, чем их имеется на самом деле (упругость пара растворителя над раствором меньше, а осмотическое давление больше, чем должно быть для идеальных растворов, и т. п.).

Кроме того, полимеры способны значительно набухать в жидкостях и образуют ряд систем, промежуточных между твердым телом и жидкостью.

Наконец, полимеры отличаются ярко выраженной способностью к образованию волокон и пленок, т. е. способностью к проявлению исключительно высокой анизотропии свойств.

Таковы основные отличия физических свойств полимеров, позволяющие выделить их в отдельную группу.

Примерно около ста лет назад было обнаружено, что в растворах упомянутых выше веществ содержатся очень большие частицы,

не способные проходить через проницаемые для обычных молекул мембраны<sup>1</sup>. Вполне естественно, что эти системы были объединены с другими системами, так называемыми лиофобными коллоидами, содержащими большие взвешенные частицы неорганических веществ (например, суспензии глин), в общую группу коллоидов\*.

Как известно, коллоидные растворы самых различных веществ обладают общим признаком — наличием в растворе больших (по сравнению с обычными молекулами) частиц. Наличие больших частиц вызывает появление ряда общих для коллоидов свойств, проявляющихся в явлениях седиментации, диффузии, броуновском движении и в некоторых термодинамических соотношениях.

Однако уже было давно замечено, что коллоидные растворы распадаются на две группы, а именно — на группу лиофобных коллоидов и на группу лиофильных коллоидов.

Первая группа коллоидов была подробно изучена различными методами, из которых следует упомянуть такие исследования, как ультрамикроскопическое и рентгеновское. Было установлено, что эти коллоидные растворы представляют собой взвешенные в растворителе обломки вещества, сохраняющие структуру и фазовое состояние исходного материала.

Вторая группа — лиофильные коллоиды — проявляет способность к набуханию и растворению. Природа их растворов до конца 30-х годов текущего столетия не была полностью выяснена.

На первом этапе своего развития коллоидная химия развивалась главным образом в области изучения лиофобных коллоидов. В этот период в коллоидной химии скрестились исследования электрохимических, поверхностных и адсорбционных явлений. Таким образом, тесно переплелись почти все основные области физической химии, что сделало коллоидную химию на этом этапе ее развития ведущей дисциплиной физической химии.

Поскольку растворы полимеров, подобно лиофобным коллоидам, содержат большие частицы, то развитые наукой о лиофобных коллоидах представления автоматически переносились на растворы полимеров.

Растворы лиофильных коллоидов отличаются от растворов лиофобных коллоидов термодинамической устойчивостью, чрезвычайно высокой вязкостью и рядом других свойств. Эти отличия рассматривались как следствие исключительно высокого сродства лиофильных частиц к растворителю. Поясним это примером. Известно, что вязкость растворов лиофильных коллоидов чрезвычайно велика по сравнению с вязкостью растворов лиофобных коллоидов той же концентрации.

---

\* Почти одновременно физики обратили внимание на аномалии в механических свойствах каучука и натуральных шелковых волокон. Эти<sup>2,3</sup> направления исследования развивались независимо друг от друга в течение почти 100 лет, и только лишь в 1937—1939 гг. была найдена связь между ними.

В случае сферических не взаимодействующих частиц вязкость разбавленных растворов лиофобных коллоидов хорошо описывается соотношением, выведенным Эйнштейном:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi) \quad (1)$$

где  $\eta$  и  $\eta_0$  — соответственно вязкости раствора и растворителя, а  $\varphi$  — объемная доля диспергированного вещества. Это соотношение было тщательно проверено для частиц различных размеров (от обычных молекул до грубых суспензий).

Весьма характерным для этой закономерности является то, что *вязкость не зависит от размера взвешенных частиц*, так как в уравнение входит только суммарный объем частиц, а не их собственные размеры.

Однако если взять, например, 0,2%-ный раствор каучука, то оказывается, что вязкость повышается не на 0,5%, как это следовало бы ожидать по закону вязкости Эйнштейна, а на сотню процентов. Исследователи, не знавшие в то время о цепном строении молекул каучука, делали отсюда вывод, что поскольку вязкость выросла вдвое, то, следовательно (по закону вязкости Эйнштейна), дисперсной фазы введено 40%, а не 0,2%. Получающееся различие в фактическом и эффективном объеме дисперсной фазы объяснялось связыванием растворителя диспергированными частицами каучука, т. е. сольватацией. Таковы были представления о лиофильных коллоидах в классической коллоидной химии.

В приведенном примере мы впервые встретились с понятием *эквивалентная величина*. Это понятие, которое будет часто встречаться в дальнейшем, всегда возникает при отклонении свойств реальной системы от свойств системы идеальной. Всегда может быть поставлен вопрос о том, какой идеальной системе была бы эквивалентна данная реальная система по какому-либо определенному ее свойству. Так, например, в растворе содержится 0,2% каучука, а вязкость повысилась слишком резко (на сотню процентов). Можно сказать, что *в отношении вязкости* данный реальный раствор ведет себя *эквивалентно* 40%-ному раствору не взаимодействующих сферических частиц. Такие же эквивалентные величины могут быть получены и практически употребляются для различных других свойств весьма разнообразных реальных систем.

Однако такой метод описания не приводит к ошибкам лишь до тех пор, пока этим эквивалентным величинам не придают реальный физический смысл, а пользуются ими только как формальным описанием.

Следует иметь в виду, что во всех таких случаях само применение к реальной системе закономерности, выполняющейся лишь для идеальной системы (в нашем примере закона вязкости Эйнштейна), является совершенно незаконным. Поэтому и получающиеся эквивалентные значения физических величин (в нашем примере значение объема дисперсной фазы) не имеют определенного

физического смысла, а могут служить только для описания данной реальной системы. Ясно, что всякие физические выводы, основанные на рассмотрении таких эквивалентных величин, как величин реальных, будут ошибочными. К сожалению, очень часто это и в настоящее время не принимается во внимание. Особенно часто такие ошибочные выводы делались в классической коллоидной химии при рассмотрении лиофильных коллоидов. С рядом этих ошибок мы встретимся в дальнейшем.

Выше мы видели, как из рассмотрения вязкости эквивалентного идеального раствора возникло ошибочное представление о связывании почти 40% растворителя. Для объяснения такого огромного связывания растворителя делались различные предположения. Принималось во внимание исключительное сродство к растворителю, механическая иммобилизация жидкости и т. п. Совершенно ясно, что все эти представления лишены какого-либо реального содержания.

Другой группой явлений, показывающих различие между лиофобными и лиофильными коллоидами, являются термодинамические свойства растворов. В качестве примера рассмотрим осмотическое давление в разбавленных растворах. В случае идеального раствора, подчиняющегося закону Вант-Гоффа, из значения осмотического давления можно вычислить количество частиц в растворе. В области более высоких концентраций начинается агрегация частиц, приводящая к понижению значений осмотического давления. Таким образом, вследствие агрегации осмотическое давление возрастает с концентрацией медленнее, чем это следовало бы. Так именно и происходит в случае растворов лиофобных коллоидов. Однако в случае растворов полимеров наблюдается обратная картина — при повышении концентрации раствора осмотическое давление возрастает гораздо быстрее, чем линейно. Таким образом, если продолжать пользоваться для расчета числа частиц законом Вант-Гоффа, то окажется, что количество частиц в растворе растет быстрее, чем концентрация.

Строго говоря, закон Вант-Гоффа является приближенным законом, верным для очень разбавленных растворов. Для идеальных растворов должно выполняться более сложное соотношение

$$\pi V = -RT \ln(1 - N) \quad (2)$$

где  $\pi$  — осмотическое давление;  $V$  — парциальный молярный объем растворителя;  $T$  — абсолютная температура;  $N$  — молярная доля растворенного вещества. Для малых значений  $N$  (разбавленные растворы), разлагая  $\ln(1 - N)$  в ряд и пренебрегая высшими членами, получаем

$$\pi V = RT \left( N - \frac{N^2}{2} \right) \quad (3)$$

и для очень разбавленных растворов приходим к закону Вант-Гоффа

$$\pi V \approx RTN \quad \text{или} \quad \pi \approx \frac{RT}{M} c \quad (4)$$

где  $M$  — молекулярный вес растворенного вещества и  $c$  — концентрация, выраженная в  $г/см^3$ .

Легко, однако, заметить, что введение этой поправки не только не уменьшает, а, наоборот, увеличивает расхождение между фактическим и вычисляемым по уравнениям (2) или (3) значением числа частиц.

Эта аномалия растворов полимеров проявляется, следовательно, в том, что частицы полимера в растворе как бы диссоциируют. Однако формально возможно и другое объяснение, которое более естественно, если автоматически переносить на растворы полимеров представления, развитые для лиофобных систем. Можно предположить, что вследствие сольватации значительно изменено соотношение количества частиц дисперсной фазы и свободного растворителя, т. е. эффективная молярная доля полимера увеличена за счет уменьшения количества свободного (несвязанного) растворителя. Именно так и объясняла классическая коллоидная химия аномально резкое возрастание осмотического давления растворов полимеров при повышении их концентрации.

Любопытно заметить, что такое определение количества связанного растворителя, производившееся обычно как из вискозиметрических, так и из осмометрических данных, приводило в ряде случаев к значениям связанных объемов растворителя, превышающих полный объем растворителя. Это и ряд других противоречий обусловили то, что изложенная выше простейшая точка зрения на растворы полимеров просуществовала всего лишь несколько лет. Следует, однако, заметить, что во многих случаях она все же дает формальное простое объяснение аномалии свойств растворов полимеров.

В связи с необходимостью рассмотрения сольватации при том подходе к вопросу, который характерен для классической коллоидной химии, и с возникновением ряда противоречий проблема сольватации оказалась 30—40 лет назад центральной проблемой коллоидной химии лиофильных коллоидов.

Такова история «проблемы сольватации», возникшей вследствие необоснованного переноса представлений о лиофобных коллоидах на лиофильные коллоиды.

Эти представления явились известным компромиссом, сглаживающим различия между лиофильными и лиофобными коллоидами. Однако они должны были измениться при дальнейшем более глубоком изучении полимеров.

Полимерные вещества состоят из очень больших линейных или разветвленных молекул, получивших название макромолекул; в ряде случаев весь образец полимера является единой пространственной «макромолекулой».

Предположение о необычной природе связи полимерных частиц с растворителем было чрезвычайно странным. Действительно, почему одинаковые группы атомов в полимере и в обычном низкомолекулярном веществе должны обладать различными свойствами? Например, чем отличается карбоксильная группа в полиакриловой

кислоте от такой же группы в любой карбоновой кислоте, тем более что электрохимические свойства полиакриловой кислоты в концентрированных растворах ничем не отличаются от свойств пропионовой кислоты (то же значение константы диссоциации и т. п.)? Ясно, что различия в поведении этих групп нет и не может быть.

Прямое исследование сольватации, например путем исследования сжимаемости растворов, измерения тепловых эффектов, диэлектрических и электрохимических свойств, показало, что никакого существенного отличия полимеров от простых веществ нет. Все эти свойства полимеров такие же, как и у соответствующих простых веществ. Таким образом, с этой точки зрения нет никаких оснований для выделения полимеров в особую группу.

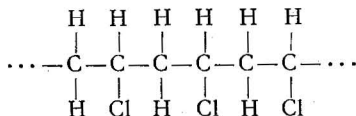
В связи с этим очень интересен случай, происшедший с работами Гесса по медноаммиачным растворам целлюлозы (20-е годы нашего столетия). Он обнаружил, что количество образующихся комплексов подчиняется закону действующих масс и не зависит от молекулярного веса целлюлозы. При этом за концентрацию принималась концентрация гидроксиллов (как в случае целлюлозы, так и в случае простых сахаров).

Этот вывод настолько расходился с господствовавшим тогда представлением о гетерогенности растворов полимеров, что Гесс пришел к заключению, что молекулы целлюлозы малы и что больших частиц вообще нет<sup>4, 5</sup>.

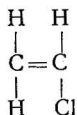
Однако эта теория Гесса серьезно противоречила другим фактам и поэтому она была быстро оставлена. Правильные выводы из этих работ тогда сделаны не были. Фактически Гессом была доказана *независимость химического поведения отдельных групп, содержащихся в больших молекулах целлюлозы, друг от друга*.

Можно совсем с другой стороны показать полную необоснованность рассмотрения сольватации в растворах полимеров как основной причины проявляемых ими аномалий. Для этого рассмотрим растворы полимеров в их собственных гидрированных мономерах.

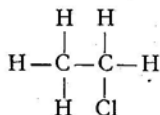
Мономером обычно называют соединение, из молекул которого теоретически при полимеризации образуется полимер. Так, например, в случае поливинилхлорида



мономером является хлористый винил



Однако химически ближе к поливинилхлориду стоит гидрированный мономер, т. е. хлористый этил



Также обстоит дело и с другими полимерами.

В таких растворах явления сольватации теряют всякое значение, так как силы взаимодействия между большими и малыми молекулами одинаковые (или, во всяком случае, очень близкие). Говорить о сольватации в этом случае так же бессмысленно, как говорить о сольватации льда водой.

Было показано, что растворы полиизобутилена в изооктане (2,2,4-триметилпентане) и полистирола в этилбензоле полностью сохраняют все характерные аномалии свойств растворов полимеров, хотя, как указано выше, в этих случаях сольватации принципиально не может быть.

В связи с изложенным, а также вследствие ряда других возражений следует признать, что сольватация в случае полимерных систем не имеет каких-либо специфических отличий от сольватации в простых низкомолекулярных системах.

Современные представления о полимерах, как о веществах, состоящих из длинных цепных молекул, приводят к простому рассмотрению всего комплекса их свойств без привлечения представления об исключительно высокой сольватации.

Изучение сольватации поэтому не представляет теперь в случае полимеров особого интереса. В связи с изложенным возник интерес к изучению обычного межмолекулярного взаимодействия в жидкостях. Ясно, что эти новые представления дают возможность широко моделировать ряд свойств полимеров на простых жидкостях, что является очень важным и удобным методом исследования.

## 2. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МОЛЕКУЛЯРНОМ СТРОЕНИИ ПОЛИМЕРОВ

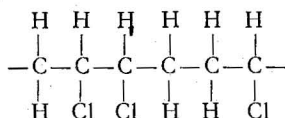
В начале этого очерка было дано общее определение группы веществ, называемых полимерами. После того как мы выяснили ошибочность представлений о сольватации, как об основной причине, вызывающей аномалии свойств полимеров, необходимо рассмотреть строение полимерных молекул и определить, с какой особенностью этого строения связаны все эти аномалии.

Следует заметить, что одновременно с развитием учения о лиофильных коллоидах (в рамках классической коллоидной химии) появилась большая группа работ, в которых исследовалось молекулярное строение частиц полимеров<sup>6</sup>. Эти работы и положили начало современному учению о высокополимерных веществах.

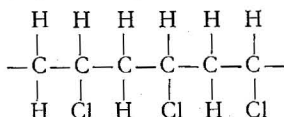
В результате этих работ стало известно, что полимеры состоят из больших цепных молекул, образованных из многих химических групп (звеньев). Все эти звенья могут быть как одинаковыми, так и различными, распадаясь на два или большее количество типов.

Цепные молекулы могут быть построены из регулярно или нерегулярно чередующихся звеньев различных типов, могут быть разветвленными и связанными в неправильные пространственные сетки.

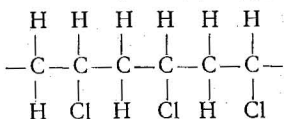
Следует обратить внимание на весьма разнообразные возможности нарушения регулярного строения цепных молекул даже в том случае, когда все звенья одинаковы, но асимметричны. Так, например, в поливинилхлориде остатки молекул мономера  $-\text{CH}_2\text{CHCl}-$  могут соединяться так, что одинаковые группы располагаются всегда рядом (такое расположение называется «голова к голове»):



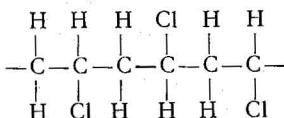
или регулярно чередуются (положение «голова к хвосту»):



В последнем случае атомы хлора располагаются или по одну сторону полимерной цепи, образуя *изотактическую структуру*:



или же регулярно по разные стороны цепи



создавая *синдиотактическую* структуру. Конечно, молекулы мономера могут входить в любых иных положениях, располагаясь чисто случайно, и в этом случае возникает полимер *атактического* строения. Таким образом, даже в том случае, когда полимер состоит из химически одинаковых групп, возможно образование ряда изомеров. Получение полимерных молекул того или иного строения определяется процессом полимеризации, при котором молекулы мономера могут предварительно упорядочиваться или на поверхности твердых катализаторов или в комплексах, через которые осуществляется полимеризационный процесс. Такие процессы синтеза, при которых осуществляется образование регулярно построенных полимерных молекул, называются процессами *стереоспецифической полимеризации*. Следовательно, из одного и того же мономера можно получать ряд полимерных веществ, обладающих различными свойствами.



Наряду с различным порядком чередования звеньев в цепи возможно и чередование больших участков цепи различного строения. Такие полимерные образования, называемые *блоксополимерами*, представляют собой линейные полимеры, состоящие, например, из участков, обладающих изотактическим и синдиотактическим строением. Если же участок цепи одного строения присоединяется не к концу другого участка, а к любому другому промежуточному месту цепной молекулы иного строения, то образуется разветвленный полимер, состоящий из основной цепи и разветвлений разного строения. Такие полимеры называются *привитыми сополимерами*. Таким образом, из одного мономера можно получить не только большое число полимерных линейных изомеров, но также и большое число изомеров разветвленного цепного строения. Легко видеть, что при построении цепей из различных мономерных молекул количество изомерных структур становится необычайно большим.

Какие же особенности молекулярного строения полимеров обуславливают основные их свойства, какие молекулярные особенности должны быть изучены в первую очередь?

Ответ на этот вопрос может быть дан лишь при глубоком анализе всех известных в настоящее время свойств полимеров.

Представление о цепных молекулах возникло из исследования полимеризационных и поликонденсационных процессов, а также из последовательного изучения физических свойств полимергомологов и их растворов. Доказательств цепного строения полимеров накопилось к настоящему времени так много и они настолько общеизвестны, что их детальное рассмотрение здесь не имеет смысла. Упомянем только, что наиболее наглядными доказательствами цепного строения полимеров являются рентгеновские и электронные структурные исследования ориентированных полимеров.

Если взять образец полимера с предельной осевой ориентацией (в виде волокна), то его свойства в направлении ориентации (продольные свойства) и свойства в поперечном к оси ориентации направлении (поперечные свойства) окажутся резко различными. Продольные свойства оказываются близкими к свойствам твердых кристаллических тел, в то время как поперечные свойства приближаются к свойствам жидкостей.

*Характерным для полимеров является наличие длинных цепных молекул с резким различием характера связей вдоль цепи и между цепями.*

Особенно следует подчеркнуть, что нет *изолированных* цепных молекул. Реальные молекулы полимера всегда находятся в конденсированной фазе как в случае чистого полимера, так и в случае раствора. Таким образом, молекула полимера всегда находится во взаимодействии с окружающей средой, могущей иметь как полимерный характер (случай чистого полимера), так и характер обычной жидкости (разбавленные растворы полимеров). Поэтому для характеристики полимера недостаточно указания типа связей вдоль цепи — необходимо еще иметь сведения о природе межмолекулярного взаимодействия. Следует иметь в виду, что характерные свойства полимеров могут быть реализованы только тогда,

когда связи вдоль цепи намного прочнее поперечных связей, образующихся вследствие межмолекулярного взаимодействия любого происхождения.

Именно в этом и состоит основная особенность молекулярного строения полимерных тел \*. Поэтому мы можем теперь утверждать, что весь комплекс аномальных свойств полимеров определяется наличием линейных цепных макромолекул с относительно слабым межмолекулярным взаимодействием. Разветвление этих молекул или соединения их в сетку вносит некоторые изменения в комплекс свойств, но не меняет положения дел по существу до тех пор, пока остаются достаточно длинные цепные линейные отрезки. Напротив, утрата цепного строения молекул при образовании из них глобул или частых сеток приводит к полной потере всего комплекса характерных для полимеров свойств. Поэтому прежде всего необходимо изучить и понять свойства линейных регулярных полимеров.

Для этого рассмотрим линейную цепную макромолекулу и определим, в чем состоит ее основное отличие от малой молекулы.

Первое, что сразу необходимо отметить, — это возникновение гибкости цепной молекулы. Действительно, обладая поперечником размером в несколько ангстрем и длиной в несколько тысяч ангстрем, молекула полимера эквивалентна в отношении гибкости волокну диаметром в 10  $\mu$ к и длиной в несколько миллиметров или сантиметров. Гибкость такого образования даже при очень больших значениях модуля упругости очевидна.

Представление о гибких цепных молекулах было первым, удовлетворительно объяснявшим комплекс аномальных свойств полимеров. При этом для простоты было сделано грубое допущение о полной свободе вращения относительно связей, расположенных вдоль молекулы (при сохранении валентного угла) <sup>7, 8</sup>. Рассмотрим этот вопрос несколько детальнее.

Для этого представим себе цепную молекулу с полной свободой внутреннего вращения. При повороте отдельных частей цепной молекулы относительно каких-либо валентных связей происходит изменение взаимного расположения отдельных атомных групп, соединенных с цепью главных валентностей. При этом изменяется и величина сил их взаимодействия. Вообще говоря, взаимодействие каждой пары таких соседних атомных групп можно описать при помощи задания зависимости их взаимной потенциальной энергии от угла поворота. Допуская свободное вращение, мы автоматически принимаем, что эта потенциальная энергия взаимодействия остается неизменной при любых поворотах атомных

---

\* В принципе полимеры могут быть линейными и плоскими. В последнем случае прочности связей между плоскостями должны быть намного меньше прочности связей, лежащих в плоскостях. Интересно, что некоторые кристаллические тела, обладающие слоистыми решетками (графит, минералы глины), по ряду свойств близки к свойствам полимеров.

групп, приводящих к изменению форм цепных молекул, т. е. при переходах молекул из одной конформации в другую\*.

Принятие этого допущения имеет своим следствием равновесность и энергетическую эквивалентность любых положений атомных групп (при соблюдении, конечно, постоянства валентных углов), т. е. любых конформаций цепной макромолекулы.

Если характеризовать конформации цепных молекул величиной расстояния между концами цепи, то можно видеть, что одному и тому же значению этой величины отвечают различные конформации макромолекул. При этом ясно, что большим значениям этой величины соответствует меньшее количество конформаций. Действительно, при максимально возможном расстоянии между концами цепной молекулы возможна только одна конформация (полностью выпрямленная, точнее, зигзагообразно-выпрямленная макромолекула), в то время как какое-либо малое расстояние между концами цепи может осуществляться различными конформациями изогнутой цепи. Отсюда следует, что энтропия цепной молекулы тем больше, чем меньше расстояние между ее концами.

Таким образом, различные расстояния между концами цепной молекулы отличаются друг от друга только значениями энтропии, но не энергии. Следовательно, если провести аналогию между свойствами такой идеальной молекулы полимера и идеального газа\*\*, то мы увидим, что упругость идеального газа и эластичность молекулы полимера аналогичны, так как причиной их возникновения является изменение энтропии при сжатии (расширении) газа и растяжении (сокращении) цепной молекулы.

Рассмотренный случай цепной молекулы, обладающей полностью свободным внутренним вращением, реально не встречается. Таких цепных молекул не может быть, так как энергия взаимодействия отдельных атомных групп в молекуле полимера, как и во всякой молекуле, зависит от их взаимных расположений и не может оставаться неизменной при их взаимных поворотах<sup>9</sup>. Так, например, в хлористом этиле при повороте метильной группы относительно группы —  $\text{CH}_2\text{Cl}$  энергия их взаимодействия изменяется. Зависимость этой энергии взаимодействия от угла поворота одной группы относительно другой может быть схематически изображена кривой 2 на рис. 1.1 (случай свободного вращения представлен схематически кривой 1).

В случае хлористого этила мы встречаем три минимума и три максимума энергии взаимодействия при повороте одной группы

\* Различные формы одной и той же гибкой цепной молекулы получили название конформаций макромолекул. В первых работах по механическим свойствам полимеров и по растворам полимеров употреблялся термин «конфигурация», который был позднее заменен термином «конформация», соответствующим общепринятой в химии терминологии.

\*\* При этом расстояние между концами цепи уподобляется объему газа, а сила, необходимая для деформации цепи, — давлению газа.

относительно другой на  $360^\circ$ . Для более сложных молекул количество минимумов и максимумов и их относительные значения будут весьма разнообразными. Однако мы не будем это рассматривать подробнее, так как для нас важен здесь только один вывод о том, что различные положения атомных групп в цепных молекулах не эквивалентны, не равновероятны. При переходе макромолекулы из одной конформации в другую изменяется энергия

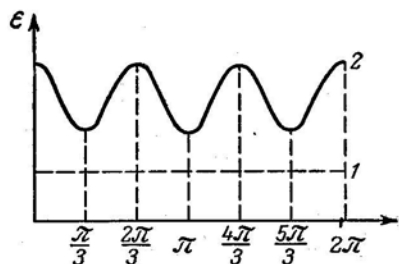


Рис. 1.1. Схема зависимости (кривая 2) энергии взаимодействия метильной и хлорметильной групп в хлористом этиле от угла поворота  $\phi$  одной группы относительно другой (ось вращения — С — С-связь; отсчет угла  $\phi$  ведется от любого из трех положений, в которых атом хлора находится на ближайшем расстоянии от одного из атомов водорода метильной группы). Случаю свободной вращения соответствует кривая 1.

взаимодействия отдельных групп в цепной молекуле. При этом внутренняя энергия макромолекулы в целом может остаться постоянной, если одновременно происходит несколько внутренних вращений, компенсирующих друг друга<sup>10</sup>.

Итак, хотя величины изменений внутренней энергии цепных макромолекул при переходе из одной конформации в другую пока еще не могут быть оценены, тем не менее мы должны учесть очень важное качественное отличие реальных молекул полимера от идеальных, состоящее в том, что *упругости чисто энтропийного происхождения не существует*, так же как не существует идеального газа. Изменения энтропии всегда сопровож-

даются энергетическими эффектами. Речь может идти только о том, какая часть упругих сил является доминирующей — упругие ли силы, обусловленные изменением внутренней энергии молекулы, или идеальные высокоэластические силы, обусловленные изменением энтропии цепной макромолекулы\*.

Мы рассмотрели случай изолированной цепной молекулы полимера. Однако уже указывалось выше, что реальные цепные молекулы всегда окружены другими молекулами, т. е. находятся в конденсированной фазе. Поэтому приведенные выше рассуждения имеют только качественное значение. Фактически должны быть учтены не только взаимодействия групп атомов одной и той же

\* Так, например, в случае каучука (при растяжении до 100—150% при  $20^\circ\text{C}$ ) наблюдается упругость почти целиком энтропийного происхождения. В случае же жестких полимеров (целлюлозы и др.) наблюдается упругость, обусловленная в значительной степени изменением внутренней энергии при деформации; поэтому она близка к упругости очень плотного стеклянного войлока.

цепной молекулы, но и взаимодействия их с атомными группами других «соседних» молекул. Это значит, что так называемый потенциальный барьер внутреннего вращения в молекулах полимера определяется не только характером расположения атомных групп в цепной макромолекуле, т. е. симметрией цепной молекулы, но и характером расположения ближайших соседних атомных групп из других молекул, т. е. симметрией ближнего порядка в конденсированном полимере.

В случае кристаллического полимера, в котором, следовательно, известно точное расположение всех атомных групп как данной, так и других молекул, в принципе можно определить величину потенциального барьера вращения. В случае же жидкости современное состояние теории жидкости не позволяет произвести такую оценку.

Итак, цепные молекулы полимера являются гибкими образованиями, способными осуществлять широкий набор конформаций. Определенные значения какой-либо физической величины, например расстояния между концами цепной молекулы, реализуются различными конформациями. Существует значение этой физической величины, которому соответствует наибольшее количество конформаций. В этом случае энтропия такого состояния цепной молекулы максимальна. Изменение значений параметра (т. е. значений упомянутой физической величины) приводит к уменьшению энтропии. Поскольку различные конформации отличаются друг от друга энергетически, то изменения энтропии сопровождаются изменениями внутренней энергии. В связи с неизбежным межмолекулярным взаимодействием гибкость цепных макромолекул определяется не только строением самой макромолекулы, но и расположением ближайших соседей. Таковы общие представления о свойствах линейных цепных макромолекул полимера<sup>10-13</sup>.

Следует заметить, что потенциальные барьеры внутреннего вращения в цепной макромолекуле должны быть в конденсированной фазе меньше, чем в гипотетическом случае изолированной цепной молекулы. Поэтому цепная молекула в конденсированной фазе должна быть гибче, чем это следовало бы ожидать из рассмотрения ее в изолированном состоянии.

Другим важным замечанием является то, что реализация гибкости цепных молекул, т. е. переход их от одной конформации к другой, осуществляется не мгновенно, а с определенной скоростью. Конечная скорость изменения формы цепной макромолекулы обусловлена наличием взаимодействий, требующих определенных активационных энергий для их преодоления. Энергии активации этих процессов могут быть велики, и тогда проявление гибкости цепей окажется практически невозможным из-за исключительно замедленной кинетики поворотов. Таким образом, хотя в этом случае количество возможных конформаций очень велико, но практически цепная макромолекула будет проявлять себя как жесткое образование.

Следует также обратить внимание на то, что поскольку гибкость макромолекулы зависит от характера расположения и природы соседних молекул, то при любом воздействии, изменяющем ближний порядок в системе, следует учитывать соответствующее изменение гибкости цепных макромолекул. В частности, отсюда следует, что замена одного растворителя другим должна учитываться не только при подсчете изменения энергии взаимодействия компонентов системы, но и при подсчете энтропии системы, так как количество возможных конформаций существенно зависит от степени гибкости цепи.

После анализа представлений о гибкости цепной макромолекулы можно перейти к рассмотрению другой принципиальной особенности полимеров, состоящей в том, что в случае полимерных систем в рассмотрение входят две структурные единицы — цепная молекула и звено (отдельная характерная группа атомов, входящих в состав большой цепи). Обе эти единицы выступают в ряде случаев независимо друг от друга. Такая «двузначность» характерна только для полимеров и является причиной возникновения всего столь своеобразного комплекса свойств полимеров. Целесообразно рассмотреть этот вопрос несколько подробнее на примере вязкости чистого линейного полимера.

Предположим, что к образцу полимера приложено напряжение, приводящее к возникновению вязкого течения. Через некоторое (иногда очень большое) время установится стационарный процесс вязкого течения, позволяющий определить значение коэффициента вязкости. При этом обнаружится, что вязкость очень высока и иногда достигает  $10^{12}$ — $10^{13}$  пз.

Однако можно определить значение вязкости другим способом, а именно путем изучения скорости диффузии малых молекул в полимере. Тогда, зная размер диффундирующих молекул, можно определить коэффициент вязкости. Хорошо известно, что значения вязкости при этом окажутся низкими, характерными для простых жидкостей, так как диффузия малых молекул в высокоэластичном полимере идет примерно с той же скоростью, что и в низкомолекулярной жидкости. Таким образом, мы видим, что возникает расщепление свойства вязкости полимера.

Совершенно такое же расщепление свойств происходит при изучении продольных и поперечных механических свойств одноосно ориентированных полимеров. Далее, изучение релаксационных процессов также приводит к выделению двух групп процессов — очень быстрых и очень медленных. При рассмотрении термодинамических свойств мы встречаемся опять с тем же расщеплением свойств. Так, например, определяя упругость пара растворителя над очень разбавленным раствором полимера в собственном гидрированном мономере, можно, пользуясь законом Рауля, вычислить эффективную молярную долю полимера в растворе. Вычисление приведет к выводу, что растворенные молекулы очень велики.

Если же определить молярную долю полимера по упругости пара растворителя над раствором в том случае, когда растворителя в полимере очень мало, то окажется, что эффективные «молекулы» полимера очень малы. Такое расщепление свойств можно проследить и на других свойствах полимеров. Причиной этого расщепления, неоднозначности свойств полимеров, является то, что каждая молекула полимера — весьма сложная система, обладающая множеством внутренних степеней свободы. Это обстоятельство позволяет применить статистическое рассмотрение к отдельной цепи и ввести понятия внутренней энергии и энтропии цепной молекулы. Целесообразно ввести даже понятие внутримолекулярного фазового состояния. Можно сказать, что в некотором смысле цепная макромолекула как бы эквивалентна «капле» жидкости или «частице» твердого тела. Совокупность звеньев, образующих гибкую макромолекулу, может скачкообразно упорядочиваться и разупорядочиваться, что соответствует обратимым процессам конденсации газа в жидкость и кристаллизации. Помимо внутримолекулярных фазовых превращений, происходящих в химически неизменной макромолекуле, могут наблюдаться и своеобразные превращения, имеющие все признаки фазовых переходов при образовании макромолекул из мономера в обратимых химических реакциях. Так, рассматривая равновесие между макромолекулами и молекулами мономера, можно убедиться, что, начиная с уже очень малых степеней полимеризации, упругость пара мономера над полимером (т. е. активность мономера) достигает постоянного значения, не зависящего от степени полимеризации. Это совершенно аналогично постоянству упругости пара над его твердой фазой. Таким образом, с точки зрения термодинамики, макромолекулы должны рассматриваться как частицы твердой фазы. Отсюда следует, что само явление полимеризации, т. е. превращение мономера в полимер, можно рассматривать как явление, эквивалентное фазовому превращению.

Все это показывает, что макромолекула является макротелом по отношению к собственным звеньям.

Однако в то же самое время каждая цепная макромолекула является единицей в совокупности всех цепных макромолекул. Отсюда и возникает расщепление свойств. Картина расщепления свойств осложняется еще тем упомянутым выше обстоятельством, что внутримолекулярные свойства, с одной стороны, не являются полностью независимыми от взаимного расположения различных макромолекул, а с другой стороны, не связаны с этим расположением однозначным образом.

Интересно также рассмотреть вопрос о степени упорядоченности цепных макромолекул в конденсированной фазе. В случае раствора или расплава полимера цепные макромолекулы всегда более упорядочены, чем молекулы соответствующей низкомолекулярной жидкости. Эта большая упорядоченность обусловлена наличием

валентных связей вдоль цепи макромолекулы, не позволяющих ее отдельным частям располагаться в том беспорядке, который характерен для простой жидкости, а также приводящих к некоторому взаимному упорядочению соседних макромолекул.

С другой стороны, любой упорядоченный образец полимера (например, ориентированный или закристаллизованный) всегда обладает меньшей упорядоченностью, чем соответствующий низкомолекулярный кристалл. Наличие большего беспорядка вызвано возникновением в цепных макромолекулах больших флуктуаций, а также значительной дефектностью кристаллических полимерных образований, обусловленной трудностью правильной упаковки в решетку больших цепных макромолекул.

Таким образом, с точки зрения упорядоченности структуры полимеры занимают промежуточное положение между обычными жидкостями и кристаллами. Это промежуточное положение обусловлено наличием в полимерах двух резко различных типов связей — вдоль цепных макромолекул и между ними.

На этом мы закончим анализ свойств цепных макромолекул полимера. Из вышеизложенного следует, что для оценки свойств полимера совершенно необходимо знать размер образующих его цепных макромолекул, т. е. молекулярный вес, и гибкость этих макромолекул. Кроме того, поскольку полимеры существуют только в конденсированном состоянии, то, как и в случае обычных жидкостей, возникает необходимость оценки сил взаимодействия между цепями.

Таков тот минимум сведений о цепных макромолекулах, который необходим для суждений о комплексе аномальных свойств полимеров, состоящих из этих макромолекул.

В то же время не следует забывать, что рассмотрение полимеров как гомогенных систем, состоящих из очень длинных, ограниченно гибких макромолекул, взаимодействующих со своими соседями как с вязкой средой, является лишь первым приближением. Исследование структуры полимерных тел в течение последних лет показало, что не только в кристаллическом, но и в аморфном состоянии почти всегда образуются отчетливо выраженные упорядоченные структуры. Возникновение таких структур приводит к тому, что полимерные тела перестают вести себя как гомогенные системы. В них появляются границы раздела между структурными образованиями, которые могут явиться зародышами трещин. При деформации возникают процессы, связанные со взаимным перемещением крупных структурных элементов, их превращением в другие типы структурных элементов и их разрушением. Введенные в полимер низкомолекулярные соединения могут распределяться не между молекулами полимера, а сосредоточиваться на границах раздела между структурными образованиями, усиливая этим неоднородность тела. Поэтому как механические, так и химические свойства полимерных тел зависят не только от химического состава,



строения, размеров и гибкости полимерных макромолекул, но и от их взаимного расположения в теле, т. е. от надмолекулярной структуры полимера.

\* \* \*

Полимеры отличаются от других веществ в первую очередь механическими свойствами и свойствами растворов. Наличие больших частиц в растворах заставило отнести их к классу коллоидов, объяснив их особенности необычным сродством к растворителю. Поэтому в классической коллоидной химии полимеры рассматривались как неравновесные коллоидные системы (лиофильные коллоиды), поведение которых определяется в первую очередь сольватацией частиц.

Дальнейшее исследование природы частиц полимеров показало, что они представляют собой отдельные большие цепные молекулы. В настоящее время термодинамически равновесные растворы полимеров рассматриваются как истинные растворы, особенности которых определяются большими размерами и гибкостью макромолекул полимеров. В то же время макромолекулы столь велики, что они сами приобретают некоторые свойства термодинамической фазы, вплоть до осуществления фазовых превращений в пределах одной макромолекулы. Само образование макромолекулы из мономера или ее деструкция с образованием мономера могут рассматриваться как фазовые превращения. С этими же особенностями строения макромолекул полимеров — наличием больших и гибких цепных макромолекул — связаны и основные особенности механических свойств полимерных тел. Однако эти особенности обусловлены также сложностью физической структуры полимерного тела, выражающейся в характере взаимного расположения макромолекул.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ  
О НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЕ  
ПОЛИМЕРНЫХ ТЕЛ1. УПОРЯДОЧЕННОСТЬ ВЗАИМНОГО  
РАСПОЛОЖЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Основные свойства низкомолекулярных веществ в конденсированном состоянии всегда зависят не только от состава и строения молекул, но и от их взаимного расположения, т. е. от структуры тела. Наиболее очевидным и широко известным примером такой зависимости является фазовое превращение (плавление, кристаллизация, переход из одной кристаллической формы в другую), при котором изменение всего комплекса физических свойств обусловлено коренным изменением взаимного расположения молекул.

Следует подчеркнуть, что расположение молекул даже в низкомолекулярных жидкостях не полностью хаотично. Молекулы всегда взаимодействуют между собой и поэтому располагаются с учетом положений соседних молекул. Следовательно, в жидкостях существует так называемый *ближний порядок*, т. е. известная упорядоченность близко расположенных друг к другу молекул при полном отсутствии связи в расположении достаточно далеких молекул. При этом понятия «близко» и «далеко» понимаются в смысле соотношения с размерами молекул. При кристаллизации возникает *дальний порядок*, т. е. такая упорядоченность молекул или атомов, когда их взаимные расположения не случайны даже при сколь угодно большом удалении друг от друга.

Изучение упорядоченности расположения макромолекул в полимерах на протяжении многих лет практически сводилось лишь к исследованию типа кристаллической решетки в случае кристаллизующихся полимеров и к определению ориентации макромолекул в случае ориентированных полимерных тел. Более глубокое изучение структуры полимерных тел не производилось.

Первые представления о структуре полимеров сложились сразу же после того, как было обнаружено, что эти вещества состоят из очень длинных гибких цепных молекул. Казалось совершенно очевидным, что образование регулярных структур, подобно тому, как они строятся в случае малых молекул, совершенно невозможно, ибо размеры и форма макромолекул полимеров различны.

Столь же очевидным казалось и предположение о том, что такие очень длинные и гибкие макромолекулы хаотически перепутаны между собой подобно нитям в войлоке. При этом допускалось, что отдельные участки цепных макромолекул могут при кристаллизации располагаться параллельно друг другу, образуя упорядоченные кристаллические области. Размер таких областей принимался малым по сравнению с длиной цепных макромолекул, и допускалось, что макромолекулы могут одновременно проходить через ряд кристаллических областей. Постепенно понятия упорядочения и кристаллизации отождествлялись, и кристаллизация стала рассматриваться как единственный источник порядка в расположении макромолекул полимерных веществ, а за меру упорядоченности принималась степень кристалличности. Вся эта давно сложившаяся картина оставалась неизменной до последнего десятилетия. Именно так описывалась структура полимерных тел в большинстве книг и обзоров<sup>14,15</sup>. Эти представления никогда не были строго доказаны и устойчивость их в литературе связана, по-видимому, с простотой и кажущейся самоочевидностью.

Однако основное предположение о невозможности образования высокоорганизованных структур из больших молекул различного размера и формы было опровергнуто открытием единичных микрокристаллов высокомолекулярных соединений, обладающих геометрически правильными формами и внутренней структурой, приближающейся по своему совершенству к структуре кристаллов обычных органических веществ<sup>16</sup>. Постепенно обнаруживалось все большее число полимеров, способных к образованию единичных микрокристаллов, и сейчас можно утверждать, что любой полимер, способный к кристаллизации, может быть получен и в виде единичных кристаллов. Совершенно естественно было предположить<sup>17-19</sup>, что механизм возникновения таких структур в полимерах должен быть совершенно иным, нежели в низкомолекулярных соединениях. Возникла необходимость исследования простейших актов структурообразования в полимерах. Это оказалось тем более существенным, что скоро было найдено, что процессы кристаллизации полимеров могут происходить лишь только в уже ранее упорядоченных системах и что простейшие явления упорядочения макромолекул, т. е. возникновение *надмолекулярных структур*, происходят уже в аморфных полимерах. Кристаллизация полимеров и особенно возникновение таких высокоупорядоченных структур, как единичные кристаллы, является лишь заключительным этапом процесса упорядочения, начинающегося в аморфном состоянии. Поэтому исследование надмолекулярных структур в аморфном состоянии должно быть первым этапом структурных исследований независимо от того, способен ли данный полимер кристаллизоваться или нет.

При рассмотрении упорядоченности расположения макромолекул полимеров необходимо прежде всего учесть их большую длину

и гибкость. Совершенно очевидно, что понятия ближний и дальний порядок не имеют никакого смысла до тех пор, пока не будет определено, что значит «близко» и «далеко» в системах длинных гибких макромолекул. Если учесть, что отдельные сегменты гибких макромолекул могут вести себя как самостоятельные структурные элементы, наряду со всей макромолекулой, также являющейся отдельной структурной единицей, то станет очевидно, что наличие двух типов структурных элементов в полимерах (сегменты цепей и сами цепи) требует всегда указания, по отношению к какому из этих типов структур создается упорядоченное состояние.

Ясно, что возможны случаи возникновения дальнего порядка по отношению к малым структурным элементам при отсутствии такового по отношению к большим, а также обратный случай появления дальнего порядка у цепей при отсутствии дальнего порядка у сегментов и другие комбинации.

Далее, когда говорят о ближнем или дальнем порядке в полимерном теле, то совершенно необходимо помнить, что понятия «близко» и «далеко» имеют различный смысл для малых и больших элементов структуры. Если порядок простирается на расстояния, сравнимые с размерами структурных элементов, то, как было указано выше, подразумевают ближний порядок. Поскольку сегменты макромолекул близки по размерам к молекулам обычных низкомолекулярных соединений, то области ближнего порядка в расположениях сегментов должны иметь размеры, сравнимые с размерами роев в низкомолекулярных жидкостях или стеклах, т. е. не превышать величины нескольких межмолекулярных расстояний. Область ближнего порядка в расположении макромолекул по своим размерам сравнима с размерами самих макромолекул и при достаточно высоком их молекулярном весе может достигать весьма значительных величин. Таким образом, одно и то же расстояние может считаться большим для малых элементов структуры и малым для больших.

Эта относительность понятий «близко» и «далеко», а также ряда других основных понятий, возникающая вследствие двойственности структурных элементов в полимерных телах, имеет очень большое значение для понимания почти всех особенностей физических свойств полимеров, как это будет показано в последующих очерках.

Рассмотрим теперь несколько более конкретно характер ближнего порядка в системах длинных и гибких асимметричных макромолекул. Как уже упоминалось, ближний порядок в расположении макромолекул должен простираться на области, размеры которых сравнимы с размерами макромолекул. Поскольку поперечные размеры выпрямленных макромолекул намного меньше продольных, то очевидно, что в случае достаточно жестких макромолекул область ближнего порядка также должна иметь поперечные размеры, намного меньшие, чем продольные. Поэтому можно ожидать, что такая область имеет вид очень длинного пучка макромолекул, рас-

положенных более или менее параллельно друг другу, причем поперечные размеры этого пучка составляют несколько межмолекулярных расстояний, но его длина намного превосходит размеры вытянутых макромолекул.

Такие роевые образования имеют, естественно, флуктуационный характер, но их размеры необычно велики и вследствие этого, а также огромной вязкости полимеров, время их жизни может достигать чрезвычайной больших значений. Поэтому практически в ряде случаев эти пучки макромолекул, получившие название *пачек*<sup>19</sup>, остаются в неизменном состоянии и выступают в роли еще более крупных структурных элементов полимерного тела.

В случае сильно свернутых макромолекул, имеющих форму глобул, должны возникать роевые образования, более или менее приближающиеся по форме к шару. При этом размеры таких «гроздей» должны также быть необычно большими, поскольку они в несколько раз превышают поперечные размеры свернутых макромолекул.

Естественно, что длинные и гибкие макромолекулы, способные как к свернутым, так и к выпрямленным конформациям, образуют и выпрямленные пачки, и гроздь свернутых макромолекул. Соотношение структур должно существенно зависеть от внешних условий, в которых происходит образование полимерного тела из отдельных макромолекул, т. е. от условий синтеза или от природы растворителя, в котором было образовано тело.

Кроме этих общих представлений о характере ближнего порядка в системах цепных макромолекул, против картины полимерного тела, рисуемой в виде совокупности хаотически перепутанных гибких макромолекул, свидетельствуют и многие другие соображения.

Действительно, хорошо известно, что механические релаксационные явления, представляющие собой процессы перегруппировки макромолекул или их отдельных сегментов под влиянием внешних сил, требуют для своего осуществления очень большого времени. Между тем предполагаемые гораздо более сложные перегруппировки макромолекул из хаотически перепутанного состояния в хорошо упорядоченное кристаллическое состояние должны были бы происходить в полимерах во многих случаях очень быстро, поскольку в ряде случаев скорость их кристаллизации высока. Разрешение этого противоречия возможно только, если допустить, что уже в аморфном состоянии существует значительная упорядоченность макромолекул, возрастающая при кристаллизации.

Далее, чисто геометрическое рассмотрение системы гибких макромолекул также приводит к выводу о невозможности реального воспроизведения системы хаотически перепутанных макромолекул при учете конкретных размеров звеньев, валентных углов и сил взаимодействия между атомами в макромолекулах. Такая система была бы весьма неплотной и энергетически невыгодной.

Между тем реальные полимеры имеют плотности, не слишком отличающиеся от ожидаемых при упаковке нормальной плотности.

Все изложенное, а также полученные за последние годы убедительные экспериментальные данные заставляют принять картину упорядоченного надмолекулярного строения полимерных тел как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии<sup>20-22</sup>.

## 2. НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Наиболее полное представление о процессах образования надмолекулярных структур и их типичных формах можно получить в том случае, если проследить весь процесс структурообразования, начиная от наблюдения отдельных макромолекул и простейших явлений агрегации немногих макромолекул, вплоть до возникновения крупных надмолекулярных структур. Такого рода исследования экспериментально осуществимы, так как макромолекулы полимеров достаточно велики, чтобы их можно было наблюдать при помощи электронного микроскопа. Рассмотрим в общих чертах процесс образования структуры аморфного полимерного тела.

Существует два пути образования структур. Если макромолекулы достаточно гибки, то они могут сворачиваться в сферические частицы (клубки), называемые *глобулами*. Это образование частиц с наименьшей поверхностью совершенно аналогично образованию капли жидкости под действием поверхностного натяжения. Взаимное расположение отдельных участков цепной макромолекулы внутри такой глобулы обычно беспорядочное, и почти любой полимер, переведенный в форму глобул, находится в аморфном состоянии (например, полиэтилен, полиамиды). Поскольку в очень разбавленных растворах подавляющее большинство полимеров находится в виде таких клубков, наиболее общим способом получения полимерных веществ в глобулярном состоянии является испарение растворителей из растворов при возможно более низких температурах. Однако зачастую глобулярные формы возникают и непосредственно в процессе образования полимеров, особенно тогда, когда температура получения полимеров ниже температуры их стеклования. Так, в глобулярном состоянии находятся обычно феноло-формальдегидные полимеры, полиэпоксиды, поливинилхлорид. В особых, по-видимому, редких случаях в глобулярном состоянии могут быть высокоэластичные полимеры, например, фтористые и силиконовые каучуки<sup>23, 24</sup>. В глобулярном состоянии находятся и макромолекулы ряда белков, особенно растительных. В качестве примеров на рис. II.1 показаны глобулы некоторых полимеров.

Естественно, что полимерное вещество, находящееся в виде шарообразных частиц-глобул, утрачивает те свойства, которые связаны с большой длиной макромолекул, и сохраняет лишь те,

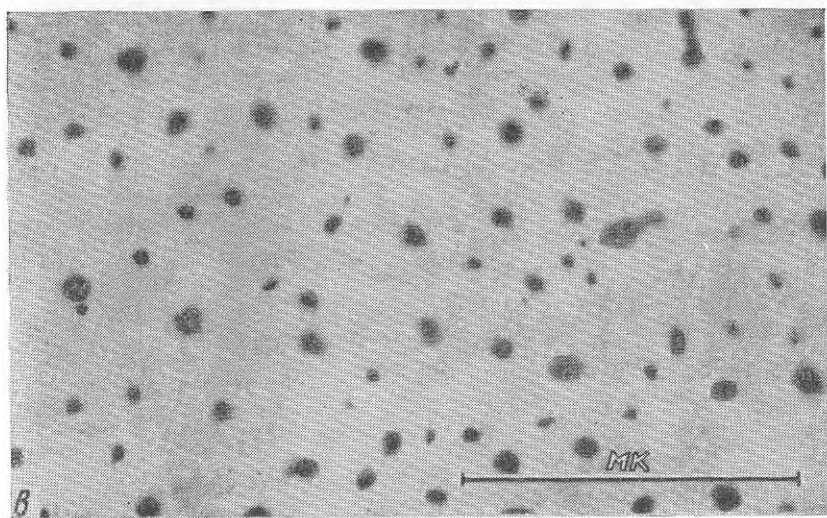
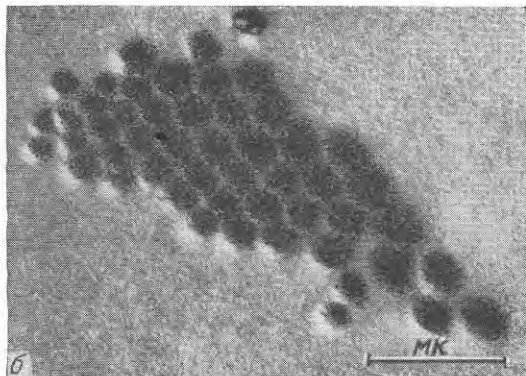
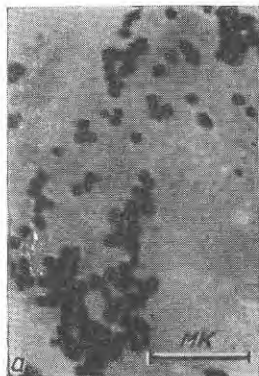


Рис. II.1. Глобулы полиакриловой кислоты (а), фторкаучука (б) и аморфного полиэтилена (в) <sup>24-26</sup>.

которые присущи молекулам или иным частицам больших размеров. Растворы глобулярных полимеров сравнительно маловязки и подчиняются закону вязкости Эйнштейна, подобно обычным коллоидным растворам. В стеклообразном состоянии они не обнаруживают явлений вынужденной высокоэластичности (см. стр. 94) и поэтому хрупки. Прочность их колеблется в широких пределах в зависимости от того, насколько резко выражены границы раздела между отдельными глобулами. Если глобулы упакованы плотно, то такие полимеры прозрачны и прочны. Но при возникновении

отчетливых границ раздела они мутнеют и прочность полимера резко падает. Однако выше температуры стеклования глобулы могут разворачиваться, и поэтому в этих условиях глобулярное строение не означает обязательного отсутствия высокоэластических свойств полимера, хотя всегда неблагоприятно отражается на всем комплексе механических свойств. Глобулярное строение выгодно только для переноса полимерного вещества в растворенном состоянии, что очень важно для биологических процессов. Для всех же остальных случаев оно означает потерю основных свойств, связанных с линейным цепным строением макромолекул.

Способность глобулярных полимеров к образованию более сложных структур, в которых отдельные глобулы играли бы роль независимых элементов, также весьма ограничена. Если полимер строго монодисперсен, т. е. все его макромолекулы совершенно одинаковы, то глобулы укладываются с образованием структуры с плотной упаковкой шаров! Так образуются единичные кристаллы глобулярных белков, например эдестина или вируса табачной мозаики. В синтетических полимерах, даже с сравнительно узкими молекулярно-весовыми распределениями, близкими к монодисперсным, несовпадение размеров отдельных макромолекул устраняет возможность образования монокристаллов (хотя можно не сомневаться, что исследователь, получивший практически монодисперсный глобулярный полимер, получил бы и такие кристаллы). Некоторые элементы порядка в расположении глобул можно видеть уже на примере глобулярного фторкаучука (рис. II.16).

Глобулы образуются в результате превышения сил внутримолекулярного взаимодействия над силами межмолекулярного взаимодействия, но, кроме того, для перехода от вытянутой формы к глобулярной молекулярная цепь должна обладать достаточно высокой гибкостью для того, чтобы она могла свернуться. Чем выше взаимодействие между группами атомов, входящих в макромолекулу полимера, тем более жесткая цепь может свернуться в клубок. Поэтому иногда весьма жесткие, но обладающие сильным внутримолекулярным взаимодействием макромолекулы твердых полимеров сворачиваются в клубки, в то время как более гибкие, но слабее взаимодействующие неполярные макромолекулы эластомеров обычно образуют развернутые структуры. Конечно, при этом нужно учитывать также роль окружающей среды, определяющей наряду с внутримолекулярным взаимодействием гибкость и форму макромолекул. Если рассмотреть ряд макромолекул с возрастающей жесткостью, то всегда найдется цепь, которая уже не сможет свернуться в глобулу и будет находиться в развернутом, асимметричном состоянии\*. Этот переход был впервые

\* Развернутая цепь имеет резко различные размеры в продольном и поперечных направлениях, т. е. является анизодиаметричным образованием. В литературе, однако, утвердился мало подходящий для этого термин — асимметрия размеров.



обнаружен <sup>25</sup> на примере полиакриловой кислоты, которая в чистом виде почти не диссоциирована и свернута в глобулы. Соли же ее со щелочными металлами являются сильными электролитами, диссоциированы, и макромолекулы этих солей обладают значительной жесткостью вследствие сильного отталкивания электрических зарядов в цепной макромолекуле. Поэтому по мере добавления щелочи к раствору полиакриловой кислоты происходит постепенный переход макромолекул от гибких к жестким и соответственно — от глобулярных к линейным структурам.

Пока еще никому не удавалось наблюдать отдельные развернутые линейные цепи полимерных веществ, хотя возможность этого в редких случаях и не исключена. Обычно же развернутые макромолекулярные цепи образуют линейные агрегаты — пачки цепей. Типичной особенностью этих образований является то, что длины их значительно превосходят длину отдельных цепей. В каждую из таких пачек входят десятки или сотни отдельных макромолекул, утрачивающих при этом в значительной степени свою индивидуальность. Эти пачки цепей являются независимыми структурными элементами, из которых строятся затем все более сложные структуры, содержащие развернутые цепи. На рис. II.26 показана одна такая структура.

Таким образом, простейшими структурными элементами являются или глобулы, состоящие из отдельных свернутых макромолекул, или линейные агрегаты макромолекулярных цепей, в простейшем случае состоящие из пары спирально свернутых цепей (например, нуклеиновые кислоты) или в случае синтетических полимеров — из нескольких цепных макромолекул, расположенных друг относительно друга спирально или почти параллельно.

Эти простейшие образования, включающие одну или несколько полимерных макромолекул, возникают обычно в растворах и существуют только при очень малых концентрациях полимерного вещества. При более высоких концентрациях эти образования могут контактировать, что приводит к двум различным следствиям. Если полимер (учитывая, конечно, влияние растворителя или мономера, окружающего его макромолекулы) находится в высокоэластическом состоянии, то отдельные глобулярные частицы могут сливаться в одну частицу большего размера, подобно слиянию капель жидкости. Тогда при повышении концентрации полимера в растворе возникают глобулы, содержащие уже не одну, а значительно большие количества (десятки, сотни, а иногда и тысячи) макромолекул в одной частице. Этот процесс заканчивается или расслоением системы, или стабилизацией образовавшихся больших глобул вследствие покрытия их поверхности примесями или поверхностно-активными веществами, или же перестройкой их в линейные структуры, ибо может оказаться, что при достаточно большом числе макромолекул в глобуле линейная форма макромолекул приводит к более плотной упаковке и энергетически более выгодна. Переход

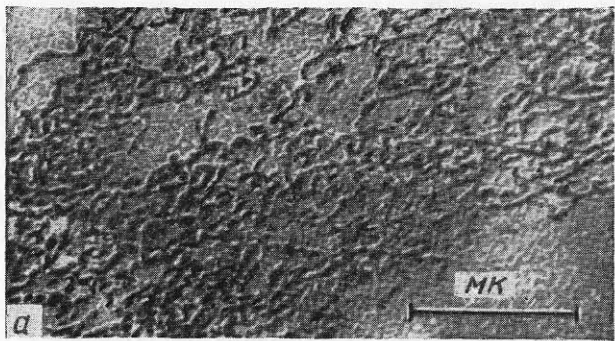
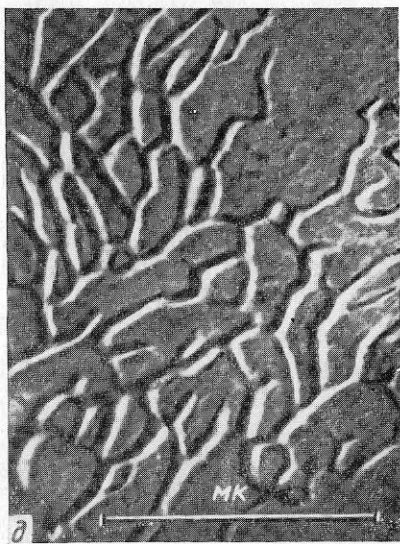
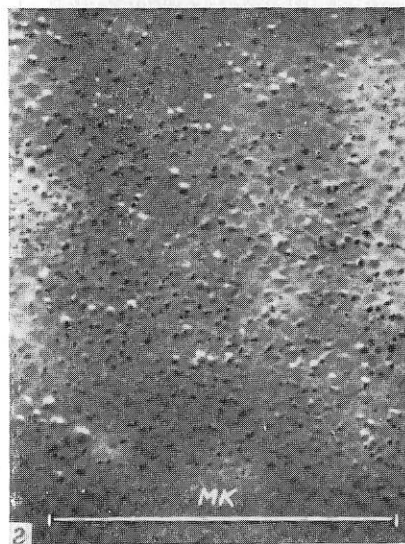
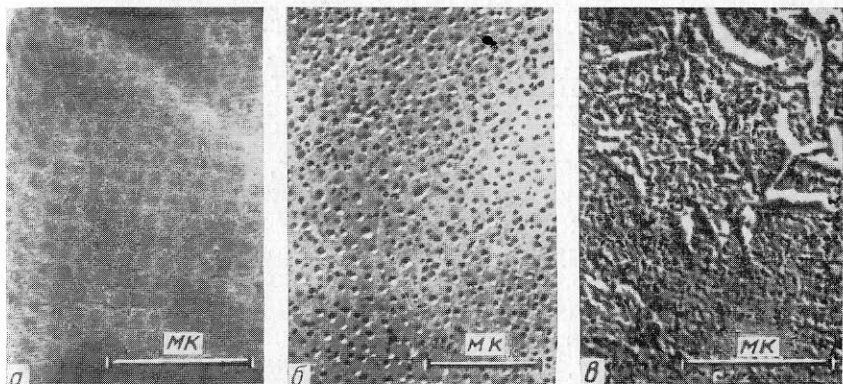


Рис. II.2. Пачечные и более сложные фибриллярные структуры полимеров:  
*а* — нагревая соль полиакриловой кислоты; *б* — полиамид 20,25,27.



**Рис. П.3.** Переход от мономолекулярных глобул к полимолекулярным и далее к линейным структурам:

*а, б, в* — структуры изотактической полиакриловой кислоты, получающиеся при нагревании ее раствора в жидком аммиаке с добавкой небольшого количества воды до температуры, превышающей критическую <sup>20</sup>; концентрации растворов: *а* — 0,05%, *б* — 0,5%, *в* — 1%, *г, д* — то же для раствора полистиролсульфоукислоты в жидком аммиаке <sup>20</sup>; концентрации растворов: *г* — 0,2%, *д* — 1%; содержание макромолекул в глобулах: *а* — от 1 до 4, *б* — от 9 до 70, *в* — около 120, *г* — от 1 до 20. На рис. П. 3в видно начало перестройки глобул в линейную структуру. На рис. П.3д показана полностью фибриллярная структура.

от мономолекулярных глобул к полимолекулярным и далее к линейным структурам можно проследить по рис. II.3. Аналогичные процессы происходят и при полимеризации. Если возникающие при синтезе макромолекулы полимера имеют глобулярную структуру, то они могут играть совершенно такую же роль, как и мыльные мицеллы при эмульсионной полимеризации. Мономер растворяется в первых же образующихся глобулах, и дальнейшая полимеризация идет в уже существующих частицах с увеличением не числа частиц, а их размеров. В этом случае можно наблюдать типичную кинетику эмульсионной полимеризации, а размер глобул растет прямо пропорционально глубине полимеризации. Таким образом, мономолекулярные глобулы встречаются или в природных условиях, или возникают лишь в условиях специально поставленного эксперимента, а в обычных условиях получения синтетических полимеров образуются глобулы, содержащие от немногих десятков до многих сотен отдельных макромолекул. Эти глобулы являются устойчивыми структурными единицами, существующими в блочных поливинилхлориде, феноло-формальдегидных полимерах, полиэпоксидах, перфторкаучуках и др.

Описанное слияние глобул происходит лишь в случае очень гибких и подвижных макромолекулярных цепей. Если цепи не очень жестки или если внутримолекулярное взаимодействие достаточно велико, то образовавшиеся мономолекулярные глобулы могут сохраниться и до очень высоких концентраций полимера, вплоть до твердого состояния. Типичным примером является полиакрилат бария, мономолекулярные глобулы которого легко соединяются в агрегаты, но не сливаются в единые глобулы большого размера. Совершенно так же и при полимеризационных и особенно при поликонденсационных процессах, когда образуются полимеры с высокими температурами стеклования, могут фиксироваться, «замораживаться» глобулы сколь угодно малых размеров. Любопытно, что возможно образование глобул непосредственно в процессе полимеризации. В зависимости от условий проведения полимеризации могут быть термодинамически более выгодными те или иные конформации. Поэтому из одного и того же мономера можно получить множество различных по физической структуре полимеров, крайними типами которых будут глобулярный и фибриллярный <sup>29</sup>. На рис. II.4 приведен пример двух таких форм стеклообразного полимера — полиарилата.

Следовательно, первичным актом при возникновении глобулярных структур всегда является либо сворачивание отдельной макромолекулы в глобулу, либо образование глобул непосредственно в процессе полимеризации. Если при этом макромолекулы полимера сохраняют достаточную подвижность, размер глобулы может увеличиваться как путем их слияния, так и путем полимеризации мономера внутри глобулы. Если же при образовании глобулярного полимера молекулярная подвижность утрачивается, то фикси-

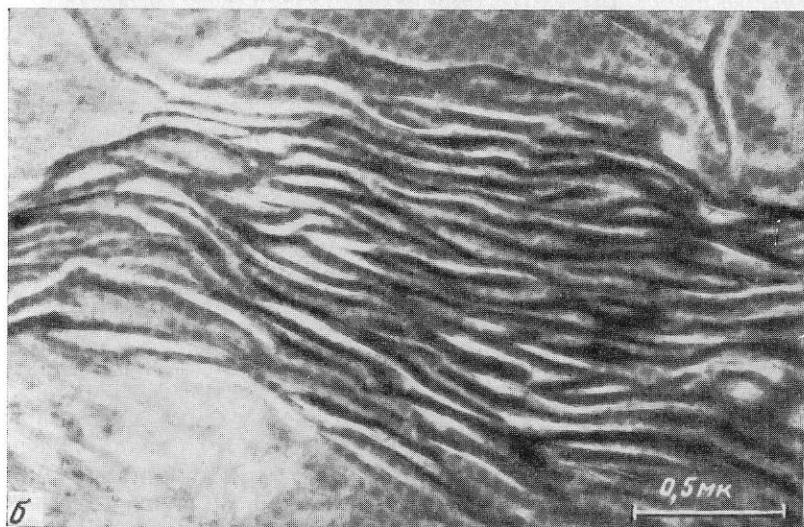
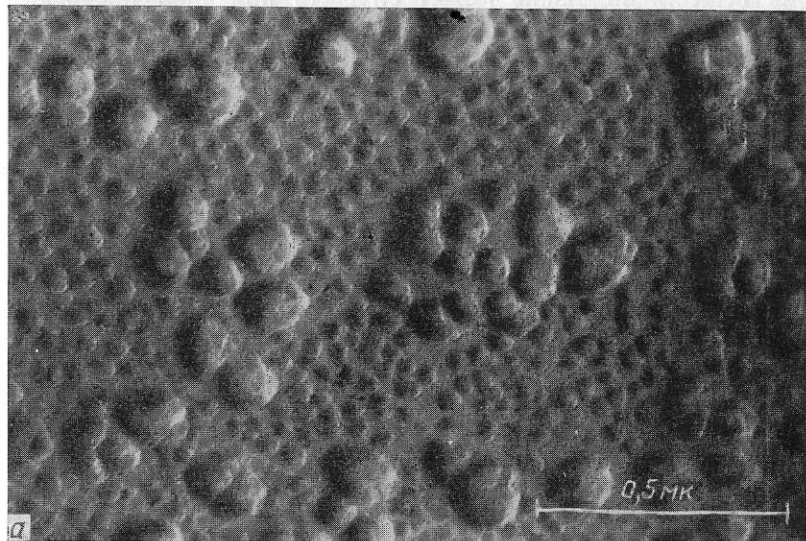


Рис. II.4. Глобулярная (а) и фибриллярная (б) структуры полиакрилата одинакового химического строения и состава <sup>28</sup>.

руются глобулы малых размеров. Покрытие поверхности посторонними веществами также может служить причиной прекращения роста глобул. Поэтому размеры глобул могут колебаться в широких пределах от одной до тысячи макромолекул, причем в высокоэластичных полимерах могут возникать большие глобулы, а в полимерах с жесткими макромолекулами, как правило, — лишь очень малые.

Все дальнейшие процессы структурообразования в глобулярных полимерах сводятся к агрегации этих шарообразных частиц и к образованию более или менее плотно упакованных надмолекулярных структур. При температурах выше температуры стеклования полимера глобулы могут в определенных условиях разворачиваться, переходя в линейные образования, агрегирующиеся в линейные структуры, обладающие значительно лучшим комплексом механических свойств по сравнению с глобулярными структурами. Эта способность к разворачиванию определяет высокоэластические свойства глобулярных каучуков (фторкаучуки и силиконовые каучуки) и позволяет улучшать свойства глобулярных полимеров при их переработке. Полимеры с глобулярной структурой при температурах, лежащих ниже температуры стеклования, при деформации обычно обнаруживают только хрупкое разрушение (по границам раздела глобул), хотя, в принципе, возможность разворачивания глобул должна сохраняться вплоть до температуры хрупкости. Реализовать эту возможность, по-видимому, чрезвычайно трудно.

Весьма сходные явления возникают и в случае образования линейных аморфных структур. Если подвижность полимерных молекул в простейших структурных образованиях — пачках совсем мала, то такие образования устойчивы и не изменяются при контакте со своими соседями. Они могут агрегироваться, создавая более крупные структурные образования — *фибриллы*, сохраняясь при этом как отдельные элементы. Это типично для полимеров, находящихся при температурах ниже температуры стеклования, с очень жесткими макромолекулярными цепями и с очень сильным межмолекулярным взаимодействием.

При температурах, лежащих выше температуры стеклования, появляется молекулярная подвижность, и агрегирующиеся параллельно цепи приобретают возможность сливаться совершенно так же, как это было подробно разобрано для процесса возникновения полимолекулярных глобул. В результате такого слияния пачек цепей возникают типичные *полосатые структуры* каучуков, состоящие из больших асимметричных образований с средним отношением длины к ширине  $\sim 10$  и содержащие уже многие тысячи цепей. Такое явление слияния пачек цепей в более крупные образования, по-видимому, типично для всех полимеров в высокоэластическом состоянии, если их макромолекулы не имеют возможности или не способны сворачиваться в глобулы. С другой стороны, каучуки

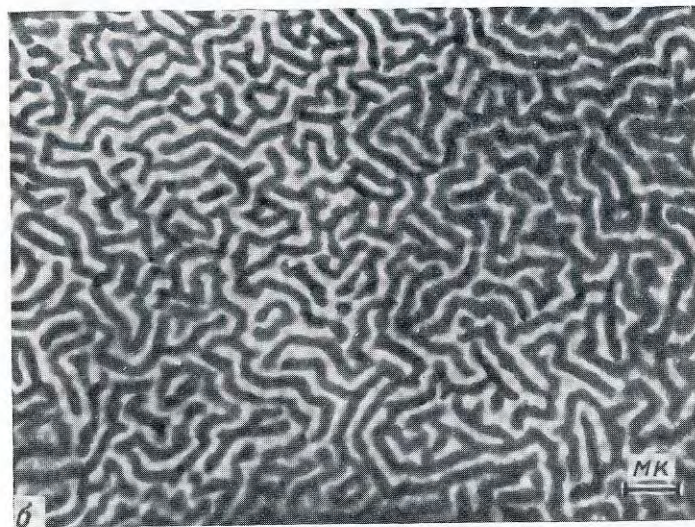
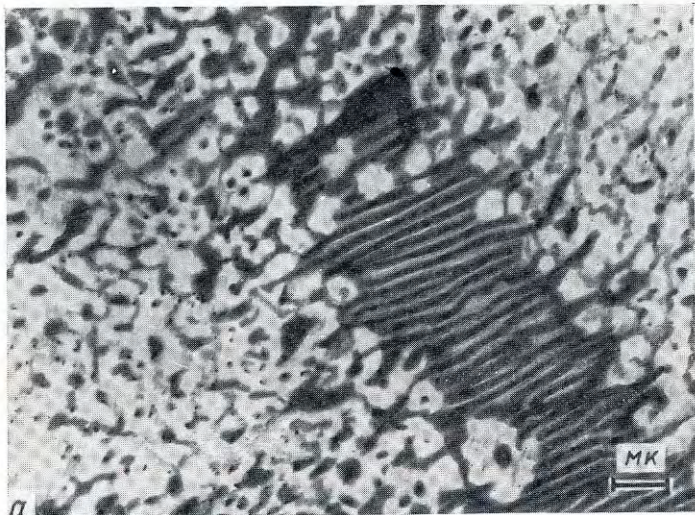
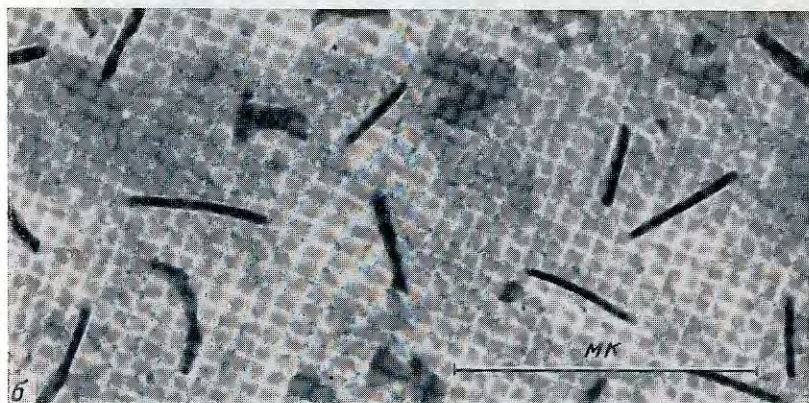
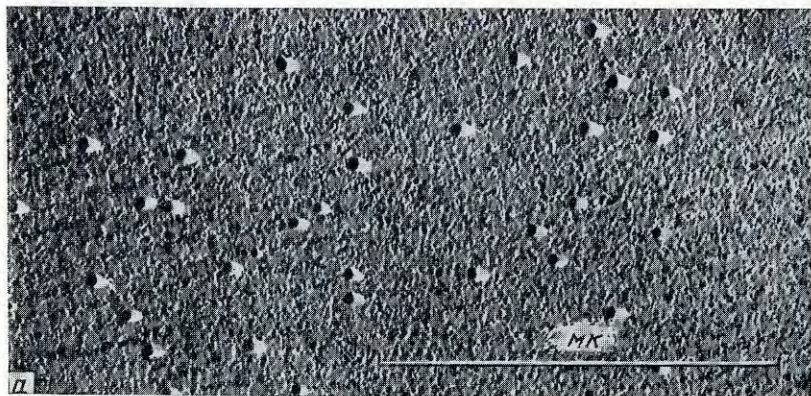


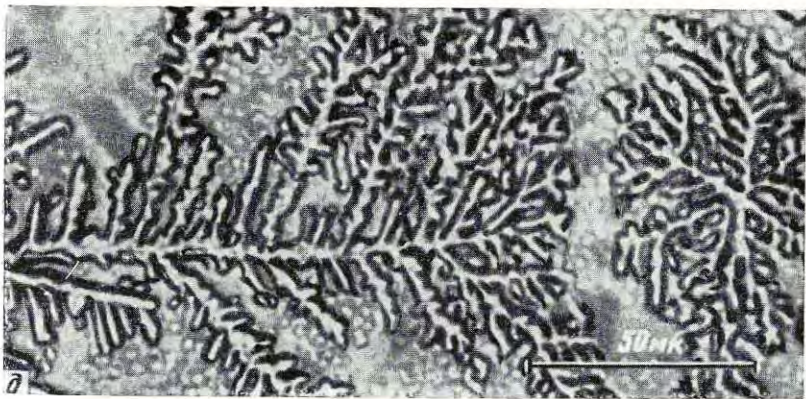
Рис. II.5. Полосатые структуры эластомеров:  
а — натуральный каучук, б — бутадиен-стирольный каучук <sup>29</sup>.





при достаточно низких температурах прекрасно образуют также весьма тонкие пачки и фибриллы <sup>20,29</sup>, а полиакрилаты при высоких температурах обнаруживают типичные полосатые структуры.

Таким образом, для обоих типов аморфных структур существуют совершенно сходные явления в образовании первичных структурных частиц. При низких температурах (под низкими температурами понимаются, конечно, не абсолютные низкие значения температур, а относительно низкие их значения по сравнению с температурой стеклования) образуются маленькие частицы — мономолекулярные глобулы, или линейные пачки цепей, включающие небольшое число макромолекул. При высоких температурах,



←  
Рис. II.6. Переход структур сополимера диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты с акриловой кислотой от глобулярной (а), через пачечные и фибриллярные (б и в), к крупным дендритным (г и д) структурам <sup>30</sup>.

в условиях высокой молекулярной подвижности, происходит слияние этих частиц с образованием полимолекулярных глобул (см. рис. II.3) или полосатых линейных структур, типичных для каучуков (рис. II.5).

Все дальнейшее усложнение структур осуществляется только путем образования агрегатов из уже неизменных и несливающихся частиц. Для глобулярных частиц образование высших форм наблюдается только для строго монодисперсных природных белков. В случае линейных образований простейшие пачки цепей уже могут приобретать геометрически правильные формы. Эти частицы правильной формы, агрегируясь, способны к образованию дендритов иногда очень правильного вида и удивительно больших размеров — до нескольких сотен микрон. Все это происходит в аморфных системах, заведомо без каких-либо фазовых превращений, и тем не менее приводит к самопроизвольному возникновению крупных, геометрически правильных и анизотропных структур. Эта способность к «самоорганизации» в аморфных системах, несомненно, заслуживает особого внимания. На рис. II.6 на примере сополимера диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты с акриловой кислотой можно проследить переход от глобулярной формы (рис. II.6а), через пачечные и фибриллярные образования (рис. II.6б и II.6в), к крупным дендритным формам (рис. II.6г и II.6д). Способность макромолекул к образованию сложноупорядоченных форм в заведомо аморфных полимерах иногда приобретает почти фантастический характер. В качестве примеров агрегации можно привести электронно-микроскопические микрофотографии надмолекулярной структуры аморфного сополимера этиленсульфоната натрия с акриловой кислотой (рис. II.7а и II.7б).

Конечно, все описанные явления требуют для своего осуществления достаточной молекулярной подвижности. Это нужно и для слияния глобул в полимолекулярные образования, и для соединения пачек в более крупные элементы полосатых структур. Именно поэтому полосатые структуры характерны для любого линейного полимера при температурах, значительно превышающих температуры стеклования. Только в высокоэластическом состоянии подвижность больших участков цепей и структурных образований может быть достаточно велика для осуществления слияния структурных элементов. Наиболее типичными представителями полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, являются каучуки. Наличие структур в каучуках из-за методических трудностей было обнаружено сравнительно недавно<sup>29,31</sup>. Теперь существование типичных полосатых структур (см. рис. II.5) не вызывает сомнений. При низких температурах каучуки способны к образованию хорошо оформленных тонких фибрилл (рис. II.8), при нагревании преобразующихся в элементы полосатой структуры. Важно, что при вулканизации каучуков способность к образованию полосатых структур не ослабевает, а возрастает, как это видно из



Рис. II.7. Элементы надмолекулярной структуры аморфного сополимера этиленсульфоната натрия с акриловой кислотой.



Рис. II.8. Фибриллы каучуков <sup>20</sup>:  
а — бутадиен-стирольный СКС-30; б — бутадиеновый (СКБ)

рис. II.9. Тонкое строение этих полос еще не выяснено, хотя, как будет показано в следующем разделе этого очерка, при кристаллизации они разделяются на более тонкие структурные элементы, которые, вероятно, существуют и в полосатых структурах.

Область более низких температур, лежащих вблизи и ниже температуры стеклования, соответствует существованию малых глобул и линейных пачек и фибрилл, содержащих сравнительно небольшое количество полимерных макромолекул. Молекулярная подвижность при этом еще достаточна для их образования, а иногда и для хорошего упорядочения и некоторой их агрегации, но недостаточна для полного слияния в новые структурные образования больших размеров.

Это температурная область существования малых глобул и хорошо образованных пачечных и глобулярных структур.

Из всего приведенного материала видно, что существование полного беспорядка в полимерных телах является отнюдь не правилом, а скорее редким исключением. Неупорядоченные структуры, вероятно, могут возникать в расплавах и концентрированных растворах полимеров при очень высоких температурах, где они соответствуют состоянию равновесия, или же при температурах очень низких, вблизи

или ниже температуры хрупкости, соответствующей полной потере молекулярной подвижности. Такие структуры будут неравновесны и могут возникать при закалке расплавов или при образовании самих полимеров при низких температурах (напомним, что под низкими температурами понимаются не абсолютно низкие значения, а температуры, низкие относительно температур стеклования).

Описанные типы упорядочения макромолекул в аморфных полимерах являются лишь простейшими представителями форм упорядочения макромолекул, особенно ярко представленных в кристаллическом состоянии полимеров. Тем не менее они очень важны уже тем, что являются первым этапом процессов организации макромолекул, без которого невозможны ни все разнообразные кристаллические структуры полимеров, ни формирование сложнейших надструктур в полимерных тканях живых организмов.

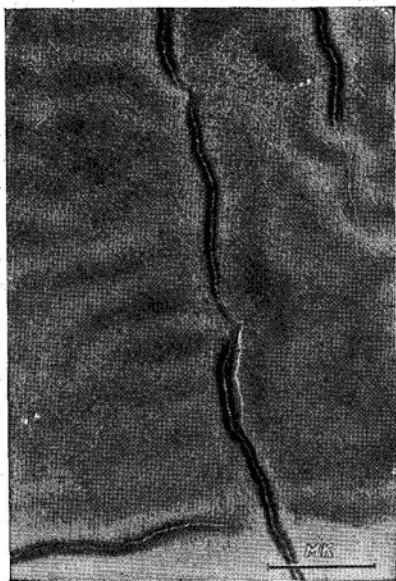


Рис. II.9. Надмолекулярная структура вулканизата хлоропренового каучука <sup>32</sup>.

### 3. НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

В случае природных глобулярных полимеров (например, эдестин, вирус некроза табака), у которых глобулы совершенно одинаковы, возможно образование единичных кристаллов с четким внешним ограничением и пространственной решеткой (рис. II.10). Существенным отличием этих кристаллов от низкомолекулярных является очень большой период идентичности, соответствующий размерам

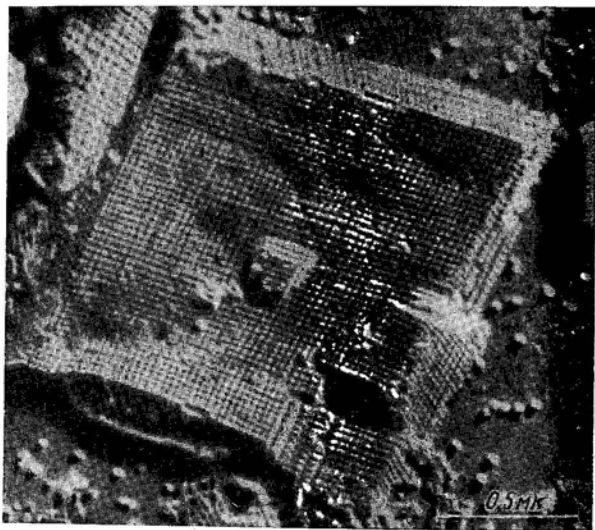


Рис. II.10. Единичный кристалл вируса некроза табака <sup>33</sup>.

глобул. Любопытно, что такие кристаллы при рентгено- и электронографических исследованиях, в зависимости от условий, обнаруживают картину то кристаллического, то аморфного тела.

Линейные структурные элементы дают гораздо большие возможности для развития высших форм упорядоченности. Поэтому следует уделить особое внимание процессам кристаллизации в полимерах с пачечной надмолекулярной структурой.

Ранее было показано, что даже в аморфных полимерах сами пачки могут иметь достаточно правильные геометрические формы <sup>34</sup>, а в некоторых случаях агрегация пачек правильной формы может приводить к образованию фибрилл и даже больших дендритов. Естественно, что способность полимера к образованию высших форм упорядоченности связана с геометрической правильностью формы пачки. Поэтому наименее организованные пачки,

характерные для эластомеров, способны к образованию только полосатых надмолекулярных структур, в то время как жесткоцепные стеклообразные полимеры обнаруживают фибриллярное и даже дендритное строение. Понятно, что пачки при кристаллизации всегда образуют еще более регулярные формы, и поэтому в кристаллических полимерах создается громадное разнообразие сложных надмолекулярных структурных форм<sup>20,22</sup>. Поэтому, прежде чем перейти к рассмотрению всего этого разнообразия, следует более детально рассмотреть природу простейшего линейного элемента структуры, т. е. пачки макромолекул.

Не следует думать, что пачка макромолекул — это просто несколько штук макромолекул, сложенных параллельно друг другу. Как показывает изучение пачек при помощи электронного микроскопа, пачки намного длиннее макромолекул. Это значит, что

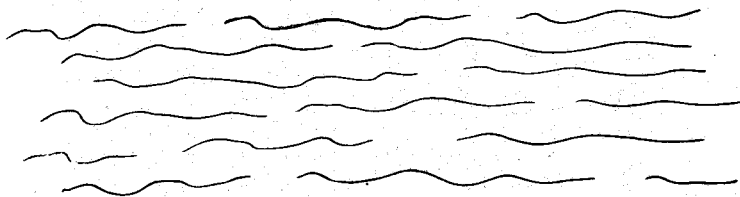


Рис. II.11. Схема пачки макромолекул.

пачка может состоять из многих рядов цепей, в которых макромолекулы расположены последовательно относительно друг друга, но так, что их концы находятся в разных местах пачки (рис. II.11). Поэтому макромолекулы связаны друг с другом в одно целое и их индивидуальный характер в значительной степени утрачивается\*. При этом если толщина пачки соответствует небольшому числу макромолекул (наблюдались случаи, когда пачка складывалась из нескольких макромолекул), то, как легко понять, любая неоднородность в пачке вызовет внутренние напряжения и изгиб пачки.

Показанное на рис. II.11 схематическое строение пачки приводит к тому, что при высокой регулярности цепей свойства пачки мало зависят от молекулярного веса макромолекул, если они доста-

\* Не следует смешивать понятия о пачках и о мицеллах. Все линейные размеры мицеллы предполагались меньшими длины цепи, вследствие чего считалось, что макромолекулы проходят через несколько мицелл, связывая их в одно целое (бахромчатые мицеллы) и лишая их возможности перемещаться относительно друг друга без разрушения. Пачка представляет собой образование, намного превышающее по длине отдельные цепи, целиком входящие в нее. Она является структурным элементом, способным к перемещению относительно соседних элементов.

точно длинны. Следовательно, свойства пачки должны мало зависеть и от полидисперсности полимера. Поэтому такие пачки, являющиеся основным структурным элементом при дальнейшей кристаллизации, позволяют получить хорошо выраженные кристаллические области значительного размера, независимо от степени полидисперсности.

Если пачка не строго регулярна, то она вследствие внутренних напряжений принимает причудливые изогнутые, иногда много-

угольные формы и участвовать в процессе кристаллизации не может. В этом случае можно наблюдать такие образования в пределах аморфного состояния<sup>31</sup> (рис. II.12). Рассмотрим теперь процесс образования кристаллического полимера.

Если пачка образована очень регулярными гибкими макромолекулами, то при соответствующих термодинамических условиях в ней произойдет кристаллизация, т. е. макромолекулы располагаются так, чтобы образовать пространственную решетку. Эта пространственная решетка соответствует нашим обычным представлениям о кристаллизации,

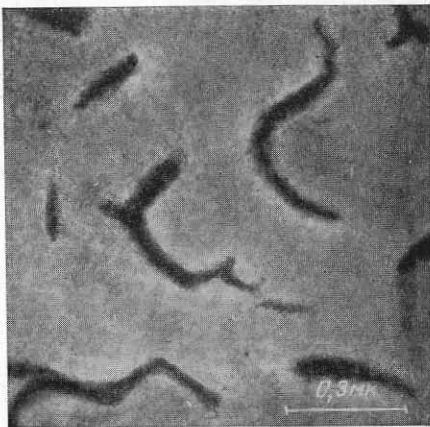


Рис. II.12. «Ограниченные» аморфные пачки<sup>34</sup>.

и поэтому между данными рентгеноструктурного исследования таких пачек и низкомолекулярных кристаллов обнаруживается много общего.

Естественно, что закристаллизовавшаяся пачка обладает границей раздела и характерным для кристаллического вещества поверхностным натяжением. В результате кристаллизации пачка стала частицей новой — кристаллической фазы.

В таких регулярных закристаллизованных пачках накопление внутренних напряжений будет намного более слабым. Однако появление избыточной поверхностной энергии (возникла поверхность раздела) должно быть существенным в таких тонких и длинных образованиях. В результате кристаллическая пачка приобретает ярко выраженную способность складываться в «ленты», обладающие меньшей поверхностью. Такое складывание пачки в «ленту» происходит самопроизвольно и при том путем многократного поворота пачки на  $180^\circ$ , как это показано на рис. II.13. Существование складчатых структур было впервые обнаружено и очень детально исследовано Келлером<sup>16,35</sup> на примере полиэтилена. Ясно, что в области поворота пачки пространственная решетка



испорчена или совсем разрушена. Тем не менее это термодинамически выгодно, так как при этом уменьшается поверхностная энергия. Ширина «ленты» зависит от величины изменения поверхностного натяжения при кристаллизации пачки, теплоты кристаллизации и других факторов.

Образование вторичных структур в кристаллическом полимере не прекращается на образовании «лент». Требование уменьшения

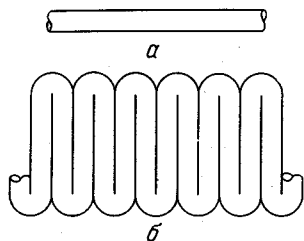


Рис. II.13. Схемы выпрямленной (а) и сложенной в «ленту» (б) пачки.

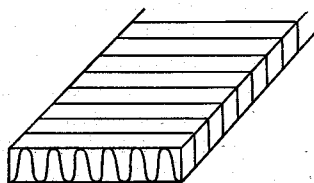


Рис. II.14. Пластина, составленная из «лент». На первой ленте дана схема расположения в ней макромолекул.

поверхностного натяжения приводит к складыванию «лент» в плоские образования, т. е. в *пластины*. Такие пластины образуются путем примыкания отдельных «лент» своими плоскими сторонами друг к другу (рис. II.14), что приводит к дальнейшему уменьшению поверхности. Следует особо отметить, что направление главных цепей валентностей в макромолекулах, уложенных в пластину, оказывается перпендикулярным ее плоскости.

Следующим актом развития вторичных структур в кристаллическом полимере является наслоение пластин друг на друга с образованием правильного кристалла с равными по порядку величины размерами во всех трех направлениях. При этом поверхностная энергия уменьшается еще в некоторой степени, но уже, по-видимому, не так значительно, поскольку во многих случаях наслоение пластин происходит не очень правильно (наблюдаются сдвиги и повороты).

Из изложенного следует, что кристаллическая фаза полимера является сложным многостадийным сооружением. В ней имеется много дефектов (области поворотов пачек, нерегулярности в укладке «лент», пластин), которые специфичны для полимеров. Следовательно, при очень хорошем порядке в отдельных кристаллических областях пачки, при наличии дальнего порядка в укладке «лент» и даже пластин, следует рассматривать микрокристаллы полимеров как весьма дефектные образования.

Набросанную выше картину кристаллической структуры полимера в настоящее время можно проследить на некоторых кристаллических полимерах. Однако в полимерах широко развито явление полиморфизма, а следовательно, возможно возникновение кристаллических типов разного морфологического строения.

Наряду с хорошо известным «пластинчатым» механизмом образования единичных кристаллов и сферолитов, детально разобранным Келлером<sup>16,35</sup>, существует другой тип возникновения ряда высших ступеней надмолекулярных структур. Если для «пластинчатого» типа простейшим структурным элементом являлась пластина из «лент», образованных сложенными в складки макромолекулярными цепями (заметим еще раз, что при этом макромолекулы располагаются своим продольным направлением перпендикулярно плоскости пластины), то для другого — фибриллярного типа — такая складчатость отсутствует, и пачки расположены вдоль фибрилл. Один и тот же полимер может кристаллизоваться и по пластинчатому, и по фибриллярному механизму. К кристаллизации в обеих формах способны полиэтилен<sup>35</sup> и полиамиды<sup>37</sup>.

Для полипропилена пока обнаружена кристаллизация только фибриллярного типа. На рис. II.15 отчетливо видны своеобразный фибриллярный сферолит и другие фибриллярные образования в полиамиде (продукт сополиконденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой и капролактамом), а также фибриллярный кристалл полиэтилена.

Картина образования единичных кристаллов является предельной картиной процесса кристаллизации. Обычно кристаллизация останавливается на одной из промежуточных стадий (образование кристаллических пачек, «лент», пластин или фибрилл). Отсюда вытекают неограниченные возможности возникновения неравновесных состояний кристаллических полимеров, о которых будет идти речь в VII очерке. Поэтому изменение условий кристаллизации приводит и к изменению вторичной структуры кристаллического полимера. Особое значение имеет случай, когда кристаллизация задержалась на стадиях образования «лент», пластин или фибрилл. В этом случае тенденция к снятию внутренних напряжений, обусловленных наличием слишком большой поверхности структурных элементов, ведет к образованию так называемых сферолитных структур, в которых выигрыш в поверхностной энергии достигается при минимальных перестройках малоподвижной структуры кристаллического полимера. Хотя сферолиты не являются самыми выгодными с термодинамической точки зрения, но они кинетически предпочтительнее. Поэтому можно сказать, что сферолиты образуются в тех случаях, когда процесс кристаллизации не успел дойти до построения микрокристаллов, а изменившиеся условия кристаллизации уже не дают возможности развития нормального хода такого построения.

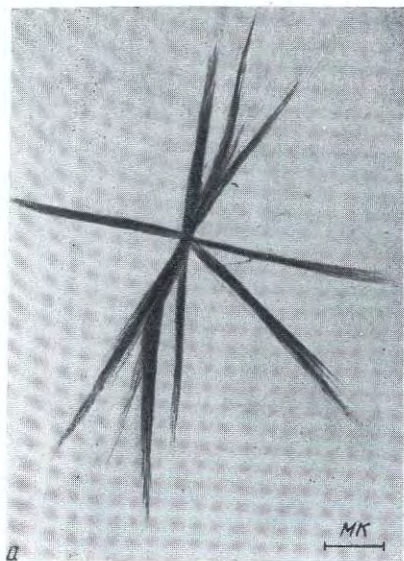
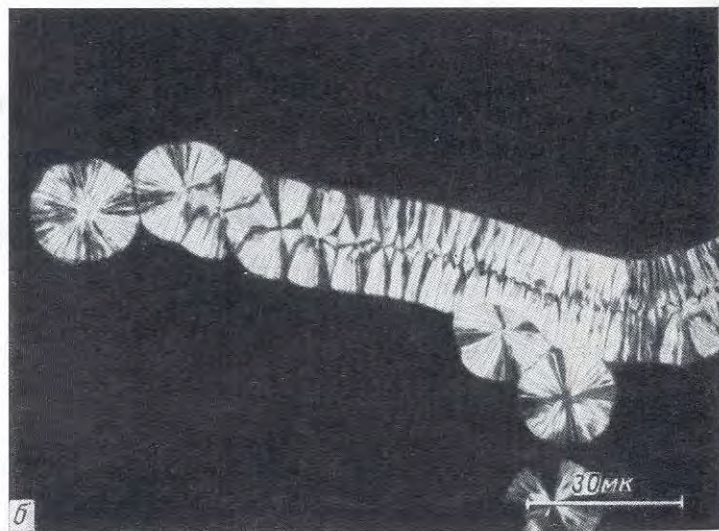
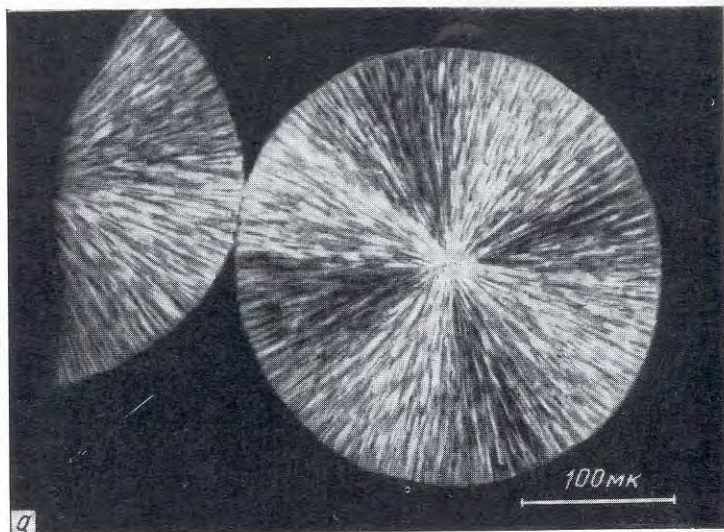


Рис. II.15. Фибриллярные кристаллические образования в полимерах:

*а* — фибриллярный сферолит полиамида 37;  
*б* — отдельные фибриллярные образования в полиамиде 37; *в* — фибриллярный кристалл полиэтилена 36.

Необходимо заметить, что, несмотря на огромное разнообразие надмолекулярных форм структуры в полимерах, наиболее распространенным элементом крупных структур является сферолит. Размеры сферолитов могут колебаться в очень широких пределах — от десятых микрона до нескольких миллиметров и более. Мелкие сферолиты размером от нескольких десятых до немногих микрон обнаруживают способность к агрегации<sup>38</sup>



с образованием очень длинных лентоподобных частиц, в свою очередь агрегирующихся в макроскопического размера пластины (рис. II.16). Таким образом, число ступеней структуры еще возрастает с соответственным увеличением и степени неоднородности полимерного физического тела.

Рассмотрим теперь ряд реальных примеров структурообразования при кристаллизации полимеров.

На рис. II.17 и II.19 показаны самые начальные стадии кристаллизации полихлоропрена и полибутена. Мы видим, что тонкие и длинные кристаллические частицы всегда образуются вдоль или на месте ранее существовавших полосатых элементов структуры аморфного полимера. Любопытно, что широкие полосатые элементы структуры полибутена при кристаллизации расщепляются на значительно более тонкие частицы, возможно, существовавшие и ранее в аморфном состоянии. Таким образом, кристаллизация пачки завершает процесс упорядочения, начавшийся еще в аморфном состоянии, и соответствует по характеру упорядочения звеньев цепных макромолекул обычному процессу кристаллизации. Принципиальной особенностью кристаллизации полимеров является то,

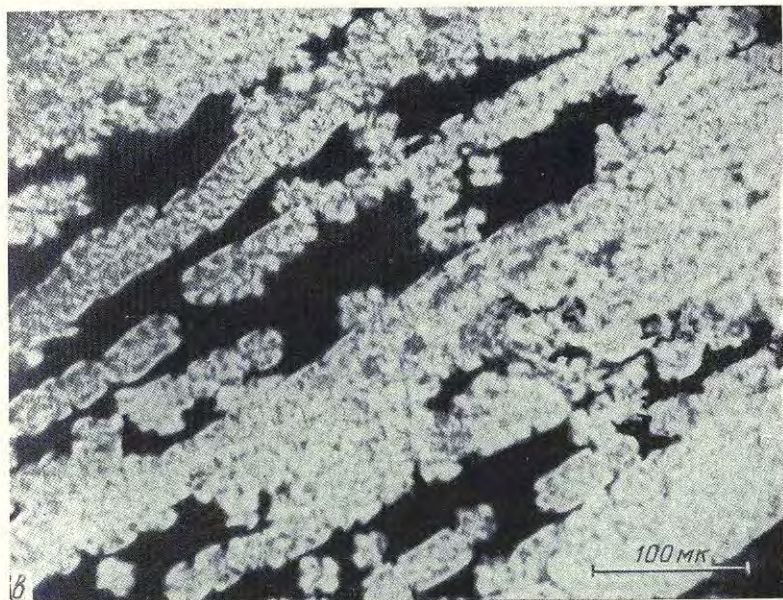


Рис. II.16. Сферолиты изотактического полистирола и их агрегаты (в поляризованном свете):

*а* — отдельный сферолит; *б* — лента из сферолитов; *в* — пластины из сферолитных лент 38.

что кристаллизация пачки одновременно является лишь первым этапом многоступенчатого фазового превращения аморфного полимера в крупнокристаллические образования. Пути этого многоступенчатого процесса могут быть весьма различными, что приводит к многообразию форм структур в одном и том же полимере, а также к разнообразию типов процессов упорядочения при кристаллизации полимеров различных классов. Это можно проиллюстрировать на нескольких примерах структурообразования и кристаллизации, прослеженных на всех этапах от возникновения простейших частиц (вплоть до отдельных макромолекул) до сферолитов и единичных кристаллов.



Рис. II. 17. Начальная стадия кристаллизации хлоропренового каучука <sup>32</sup>.

Прежде всего рассмотрим процесс структурообразования в эластомере, способном к кристаллизации, а именно в хлоропреновом каучуке. Поскольку кристаллизация в эластомерах идет медленно, можно проследить все стадии перехода от структур аморфного полимера к структурам кристаллического полимера. На рис. II.18а приведена структура аморфного полихлоропрена, являющаяся типичным примером полосатых структур. На рис. II.18б можно увидеть область, в которой началась кристаллизация. Видно, как из полосатой структуры возникает пучок фибрилл, являющийся зародышем будущего сферолита. В следующей стадии (рис. II.18в) уже произошло полное превращение полосатой структуры в фибриллярную и возникновение двух, пока еще не очень совершенно развитых сферолитов. Дальнейшее развитие структурообразования приводит как к появлению хорошо сформированных сферолитов, так и других хорошо организованных структур, например дендритов (рис. II.18г) и единичных кристаллов (рис. II.18д).

Вулканизация каучука не приводит к потере способности к структурообразованию вплоть до кристаллизации. В качестве примеров на рис. II.18 е и ж показаны группа фибрилл и хорошо сформированный сферолит в вулканизированном хлоропреновом каучуке (одна поперечная связь на 400 атомов углерода в цепи). Аналогичные картины структурообразования наблюдаются и в других кристаллизующихся каучуках, в частности в натуральном каучуке.

В случае некристаллизующихся каучуков всегда наблюдаются полосатые структуры, причем и в них иногда заметна тенденция к дальнейшему упорядочению полос. При вулканизации полосатые структуры сохраняются, но элементы их становятся более резкими и лучше отграниченными друг от друга.

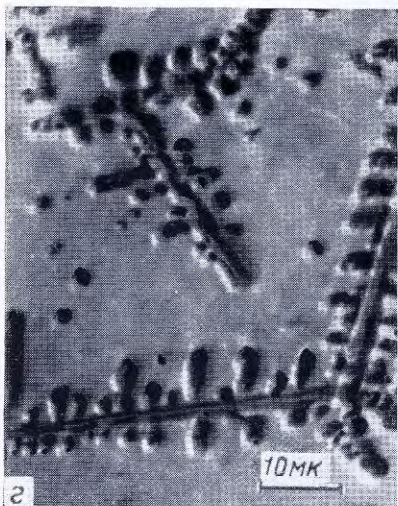
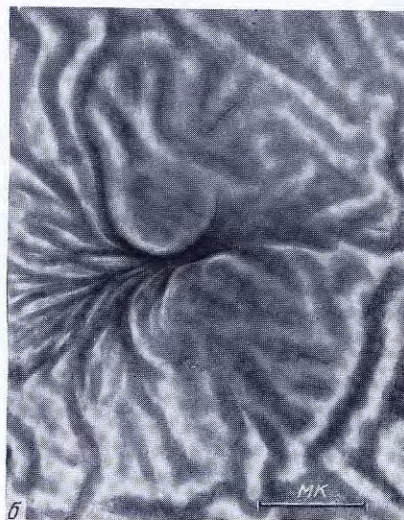
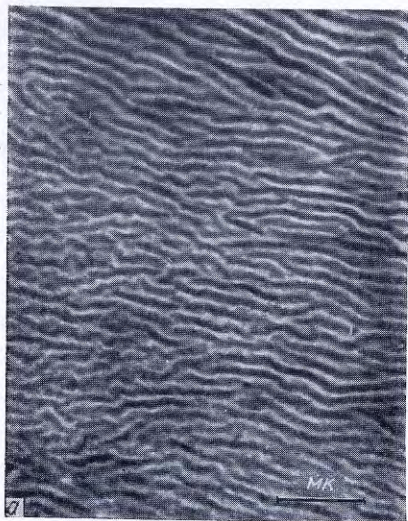
Описанная картина перехода от аморфного состояния к кристаллическому еще более отчетливо наблюдается на примере полибутена-1. В начале процесса упорядочения наблюдается характерная картина полосатой структуры эластомера. Затем начинается кристаллизация, приводящая к распаду полос на отдельные, более тонкие образования (рис. II.19а и б). Далее видно возникновение фибрилл и центра будущего сферолита (рис. II.19в). Последующая кристаллизация приводит к полному исчезновению полосатой структуры и переходу всего полимера в фибриллы (рис. II.19г), располагающиеся все более упорядоченно относительно друг друга (рис. II.19д) или образующие сферолиты (рис. II.19е). На рис. II.19ж показан еще более поздний этап кристаллизации. Отчетливо видно сосуществование фибрилл, сферолитов и единичных кристаллов. Этот рисунок одновременно показывает, насколько неоднородными по своей структуре (а следовательно, и по свойствам) являются кристаллические полимеры.

Большое разнообразие надмолекулярных структур обнаружено также и у широко известного полимера полиэтилена. На рис. II.20а—II.20е показаны отдельные стадии перехода от пачечных форм структуры до сферолитов и пластинчатых кристаллов. Для сравнения следует напомнить и о другом типе структур, образующихся в полиэтилене, которые характеризуются наличием фибриллярных элементов (см. рис. II.15в).

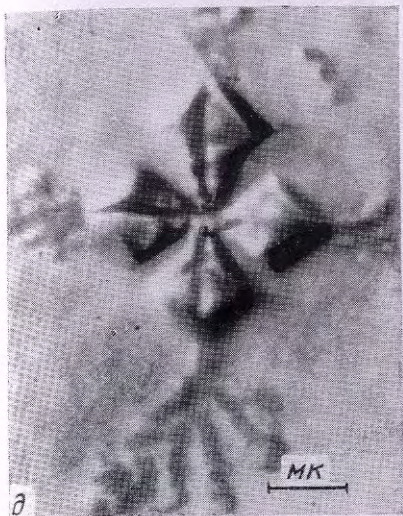
Своеобразные картины надмолекулярных структур дают полипропилен и полистирол. Структурообразование в полипропилене развивается по фибриллярному механизму, в то время как полистирол образует пластинчатые формы структур. Рассмотрим эти структуры подробнее.

На рис. II.21а показаны простейшие, еще аморфные глобулярные частицы полипропилена. На рис. II.21б и II.21в видны простейшие фибриллы, состоящие обычно из двух или более составных элементов. На рис. II.21г мы видим образование более крупных и сложных фибрилл, а на рис. II.21д видна картина дальнейшей агрегации фибрилл и начало образования дендритов. Последовательное разрастание и уплотнение дендритов приводит в конце концов к образованию крупных геометрически правильных форм структур, вплоть до возникновения единичного кристалла (рис. II.21е — II.21и). Таким образом, на примере полипропилена виден своеобразный путь многостадийного процесса кристаллизации полимеров.

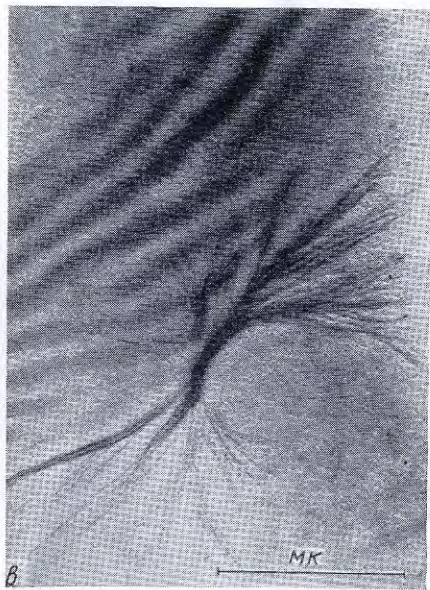
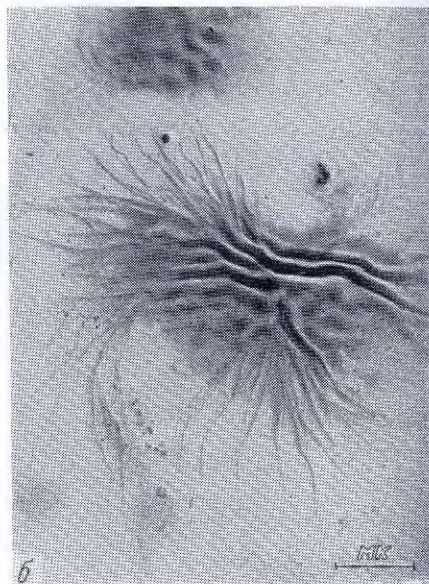
Изотактический полистирол, кристаллизующийся по пластинчатому механизму, отличается от всех других ранее описанных полимеров малой подвижностью макромолекулярных цепей. Поэтому на нем можно прекрасно проследить даже самые начальные стадии упорядочения. На рис. II.22а показаны крупные глобулы аморфного полистирола, лишенные тонкой структуры. На рис. II. 22б и II.22в можно проследить последовательные стадии упорядочения







←  
**Рис. П. 18.** Различные стадии структурообразования в хлоропреновом каучуке (а — д) и его вулканизате (е — ж) 20, 31, 32, 39.



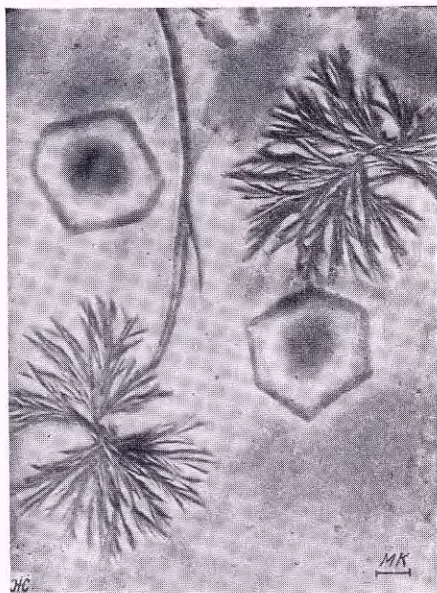
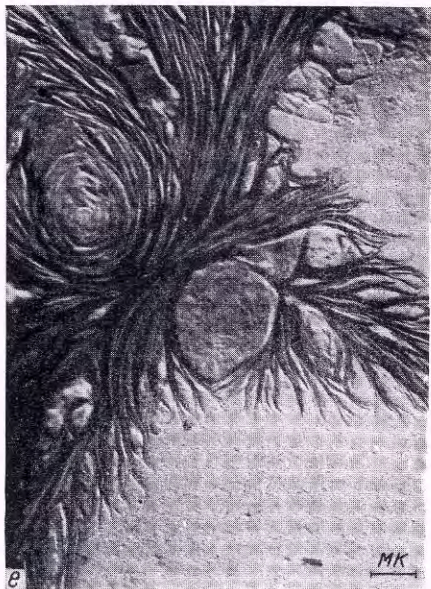
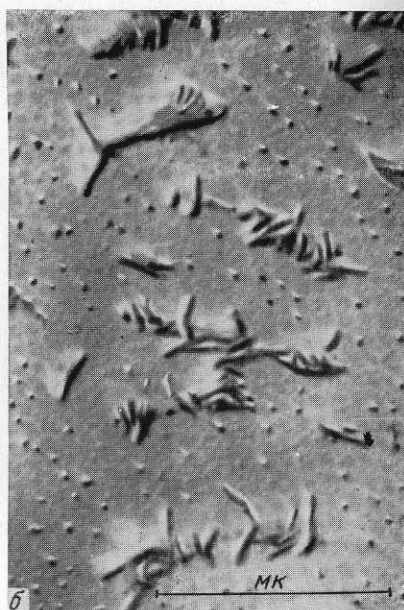
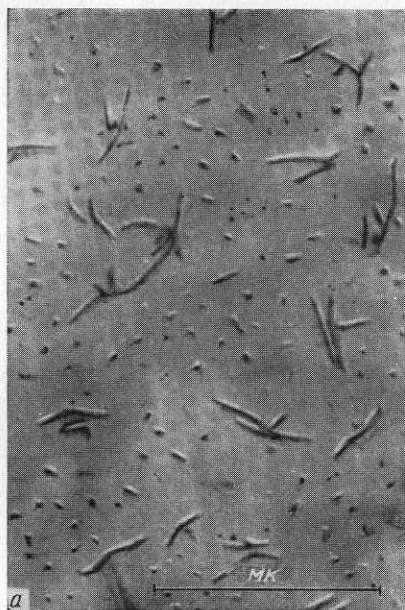


Рис. 11.19. Различные стадии структурообразования в полибутене-1<sup>40</sup>.

в аморфном полистироле, связанные с образованием пачечных элементов и их агрегацией. На рис. II.22г представлена почти невероятная картина волокнистой структуры еще полностью аморфного полистирола, как это показывает дифракция быстрых электронов. Кристаллизация сразу приводит к возникновению пластинчатых форм надмолекулярной структуры, которые исключительно отчетливо видны на рис. II.22д и II.22е, показывающих детали строения сферолита и единичного кристалла изотактического полистирола. Наконец, на рис. II.22ж еще раз изображен случай сосуществования сферолитов и единичных кристаллов.

При деформации кристаллического полимера, например при его растяжении, происходит разрушение кристаллических структур<sup>41</sup>. При этом, естественно, легче всего разрушаются самые крупные структурные элементы, затем построенные из микропластин или фибрилл микрокристаллы и сферолиты, несколько труднее микропластины и фибриллы, еще труднее «ленты» и, вероятно, совсем трудно пачки<sup>42-45, 20, 22</sup>.

В настоящее время еще нельзя сказать, как далеко заходит разрушение кристаллической фазы в этом процессе. Ясно только, что немедленно после разрушения и ориентации происходит развитие того же процесса образования вторичных кристаллических структур, но протекающего в условиях действия одноосного внешнего силового поля, что и приводит к одноосной анизотропии рекристаллизованной кристаллической фазы.



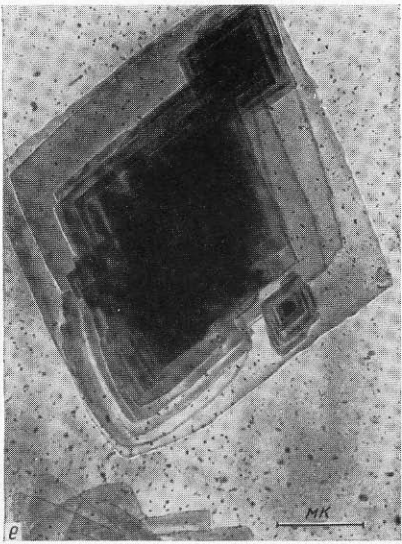
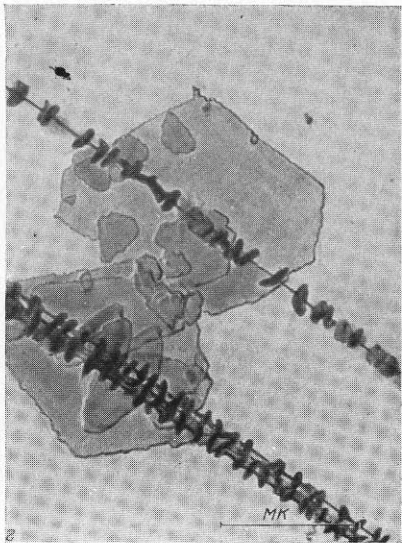
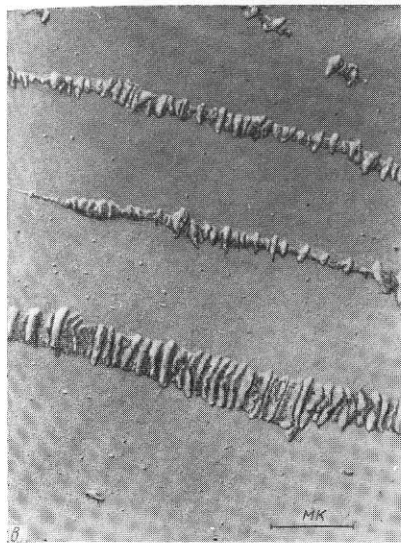
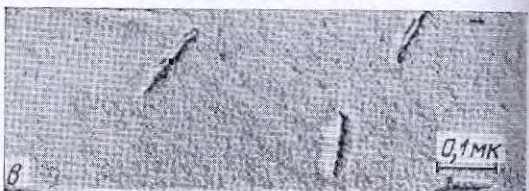
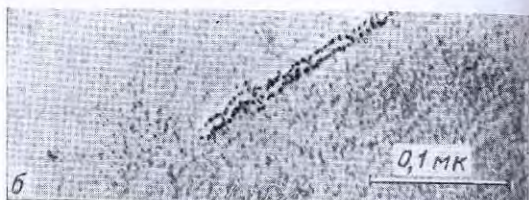
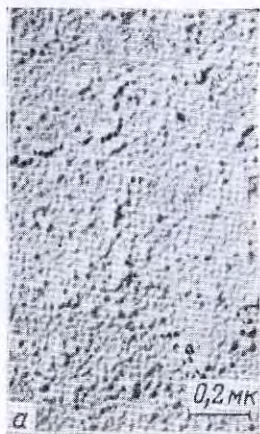
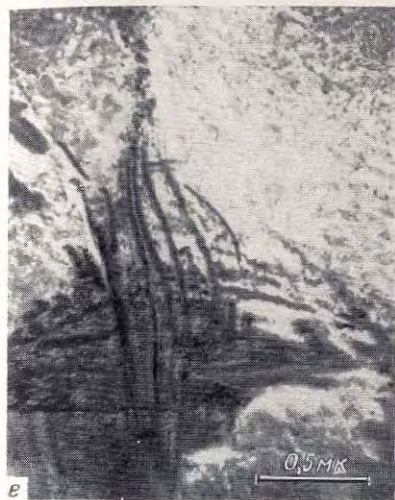


Рис. П.20. Различные стадии структурообразования в полиэтилене:  
*a* и *б* — начало структурообразования; *в* — сложные формы агрегации пластин; — начало образования монокристаллов и картина отдельных пластин, соединенных фибриллами; *д* — пластины, группирующиеся в сферулитах; *е* — единственный кристалл 26,46.





в



жс

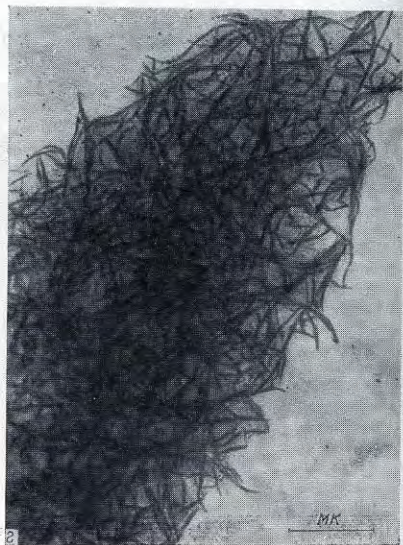
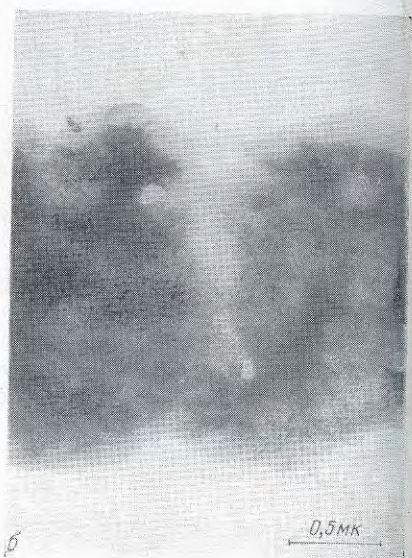
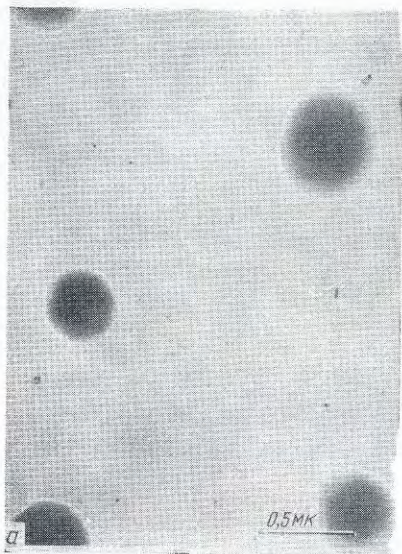


з

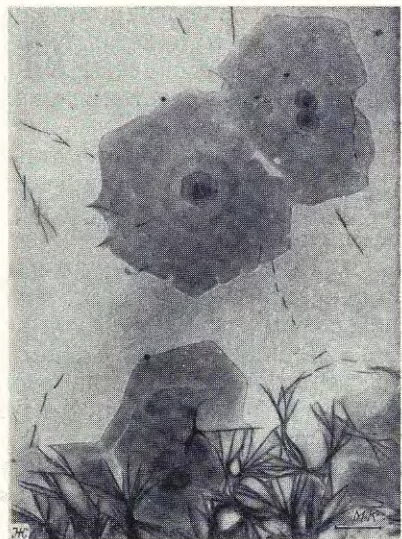
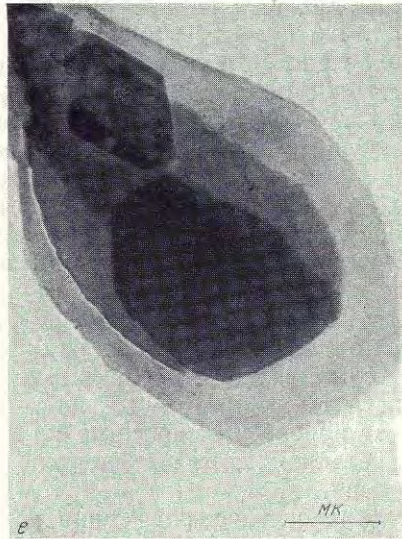
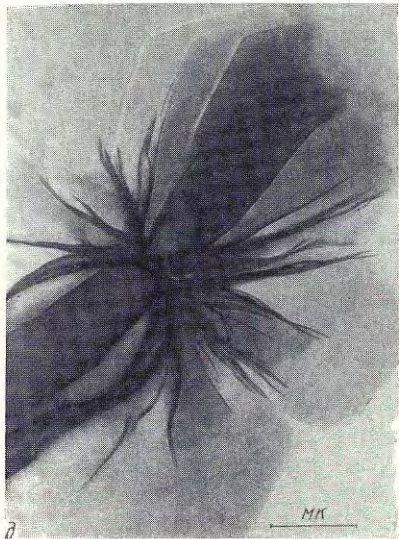


и

←  
Рис. П.21. Различные стадии структурообразования в изотактическом полипропилене 47.







←  
Рис. 11.22. Различные стадии структурообразования в изотактическом полистироле 48.

Следует подчеркнуть, что не все макромолекулы полимера сложены в пачки. Реально наряду с пачками в полимере имеются и глобулы. Поэтому при кристаллизации пачек часть полимерного вещества, находящаяся в глобулярном состоянии, остается аморфной. По существу именно эта часть кристаллического полимера может рассматриваться как настоящая его аморфная часть. В соответствии с классическим определением фазы глобулярная часть может быть, в принципе, отделена от пачечной пространственно.

Однако когда говорят об аморфной фазе в кристаллическом полимере, то всегда имеют в виду сумму всех неупорядоченных или плохо упорядоченных областей в таком полимере. Следовательно, суммируют глобулы, незакристаллизовавшиеся по каким-либо причинам пачки и области поворота пачек в «лентах» и все это объединяют понятием аморфная фаза. Все ныне существующие методы определения содержания аморфной и кристаллической фаз в полимерах основаны на приемах, приводящих именно к такому суммированию. Поэтому, не останавливаясь на вопросе о надежности таких методов с чисто методической точки зрения, следует признать основанные на этих методах определения «степени кристалличности» малосодержательными с чисто физической точки зрения.

Аналогичное положение возникает и в случае глобулярных кристаллов. Действительно, в этих кристаллах периоды идентичности сравнимы с размерами глобул и, следовательно, необычно велики по сравнению с расстояниями между узлами пространственной решетки в кристалле, образованном малыми молекулами. Сами глобулы, расположенные в узлах решетки кристалла, могут быть малоупорядоченными, почти хаотически свернутыми цепными макромолекулами.

Поэтому все обычные методы структурного исследования кристаллов, предназначенные для определения порядка или беспорядка среди малых молекул, отчетливо указывают на неупорядоченность системы. Однако такие кристаллы не только имеют вид ограненных кристаллов, но и обладают соответствующими термодинамическими свойствами. На этом примере ясно видно расхождение обычных структурных и термодинамических критериев фазового состояния; очень характерное для любых кристаллических полимеров, но не всегда учитываемое. Структурные критерии обычно позволяют судить о порядке или беспорядке малых структурных элементов, которые в случае малых молекул просто ими и являются. Термодинамические же критерии чувствительны к изменению порядка в системах как малых, так и больших структурных элементов. Поэтому они совпадают со структурными критериями, когда процесс связан с переупаковкой малых элементов, но расходятся с ними, когда происходит перегруппировка больших структурных элементов без изменения расположения малых элементов.

В результате расхождения структурных и термодинамических критериев фазового состояния одно и то же полимерное тело будет оцениваться то как кристаллическое, то как аморфное, в зависимости от того, какой метод исследования будет применен. В частности, только что описанные глобулярные кристаллы являются термодинамически кристаллической фазой, а со структурной точки зрения, базирующейся на данных дифракции рентгеновских лучей под большими углами, они представляют собой аморфную фазу, хотя рентгеноструктурное исследование дифракции под малыми углами показывает наличие больших периодов.

Совершенно очевидно, что такое расхождение структурных критериев часто дает повод к серьезным ошибкам.

Все изложенное часто приводит к ошибкам в трактовке самого понятия «фаза». Так, например, любой кристаллический полимер часто рассматривают как двухфазную аморфно-кристаллическую систему, поскольку в ней сосуществуют различно упорядоченные области. Однако тот же самый кристаллический полимер в процессе растворения, когда можно применять термодинамический критерий — правило фаз, оказывается, несомненно, однофазной системой. Это противоречие является следствием сосуществования двух основных типов структурных элементов (звенья или сегменты и цепные макромолекулы), всегда приводящего к широкому развитию разного типа дефектов, т. е. разнообразных нарушений порядка в кристаллической решетке. При структурном исследовании это проявляется в возникновении картины структурно неоднородного тела, которую с узкоструктурной точки зрения иногда удобно трактовать как картину двухфазного тела, хотя это явно не соответствует термодинамическим, т. е. истинным, критериям существования двух фаз. Итак, нельзя формально переносить на полимеры привычные связи между фазовыми состояниями и структурой тел, разработанные для низкомолекулярных веществ.

Рассмотрим теперь влияние упорядоченности в аморфном состоянии на кинетику кристаллизации. Наличие уже в аморфном полимере пачек, являющихся там просто флуктуационными образованиями, обеспечивает весьма высокую упорядоченность цепных макромолекул до кристаллизации. Именно это и создает возможность быстрой кристаллизации, наблюдаемой для различных реальных полимеров. Но многие каучукоподобные и некоторые стеклообразные полимеры обнаруживают очень замедленные процессы кристаллизации (хотя и более быстрые, чем следовало бы ожидать для полностью перепутанных макромолекул). Можно предполагать, что в таких полимерах пачки имеют менее ярко выраженную упорядоченность, и поэтому кристаллизация протекает замедленно, но может быть ускорена растяжением. По-видимому, упорядоченность в пачках макромолекул аморфных полимеров может изменяться в весьма широких пределах, что и отражается в их свойствах.

Большую роль в образовании пачек и создании их внутренней упорядоченности играет жесткость макромолекул. Совершенно очевидно, что из жестких выпрямленных макромолекул нельзя образовать глобулы. Поэтому такие макромолекулы легко образуют пачки. Однако жесткость макромолекул в пачках имеет своим следствием, с одной стороны, значительную упорядоченность звеньев, а с другой стороны, невозможность сколько-нибудь заметного изменения положений макромолекул в пачке вследствие кинетических затруднений (большая молекула должна поворачиваться целиком). Отсюда вытекает невозможность фазового превращения в пачке, т. е. невозможность кристаллизации в таких системах. В то же самое время, если аморфный полимер ориентирован, то со структурной точки зрения упорядоченность малых структурных элементов может достигать степени, наблюдаемой в кристаллических системах, хотя она имеет, как мы видим, совсем другое происхождение.

\* \* \*

Макромолекулы во всех состояниях полимеров всегда более или менее упорядочены. Отдельные гибкие макромолекулы могут принимать свернутые формы, образуя глобулы и надмолекулярные глобулярные структуры. Выпрямленные макромолекулы любой жесткости агрегируются друг с другом, образуя продолговатые пачки, являющиеся первичными структурными элементами другого типа надмолекулярных структур. Эти пачки имеют флуктуационную природу, но вследствие значительной длины и асимметрии макромолекул занимают большие пространственные области и существуют чрезвычайно длительно. Именно эти два обстоятельства придают пачкам, несмотря на их флуктуационную природу, отчетливые черты независимых структурных единиц, из которых образуются более сложные и крупные надмолекулярные структуры.

Даже в аморфных полимерах агрегация отдельных пачек может приводить к ярко выраженным высшим структурам дендритного характера в случае стеклообразных полимерных тел и структурам типа полосатых в случае высокоэластичных. Поэтому, строго говоря, аморфных полимеров, т. е. полностью неупорядоченных систем в точном смысле этого понятия, не существует, и точнее было бы говорить о некристаллических полимерах.

При кристаллизации полимера пачечной структуры сначала происходит фазовое превращение первого рода в пределах пачек с образованием кристаллических лент, а затем в многостадийном процессе дальнейшего упорядочения закристаллизованных пачек образуются высшие кристаллические надмолекулярные структуры — фибриллы или пластины, сферолиты и единичные кристаллы.

Многочисленные надмолекулярные структуры разделяются на четыре основных типа: глобулярный (свернутые одиночные макро-

молекулы или их группы), полосатый (структуры всех полимеров в высокоэластическом состоянии), фибриллярный (линейные пачки и их агрегаты, сохраняющие ярко выраженную продолговатую форму), крупноструктурный (сферолиты и их агрегаты, единичные кристаллы).

Кристалл полимера, как всякий органический кристалл, кроме того, построенный из больших структурных элементов в несколько стадий, является очень дефектным кристаллом. При физическом определении упорядоченности всегда обнаруживается значительная часть неупорядоченного вещества. Однако эти неупорядоченные области являются неотъемлемой частью реального полимерного кристалла, не могут быть от него отделены и не могут рассматриваться как аморфная фаза. В то же время в полимере присутствуют в том или ином количестве глобулы, состоящие из отдельных макромолекул, которые представляют собой другой тип неупорядоченных областей кристаллического полимера. Именно эти глобулы и можно рассматривать как аморфную часть полимера, так как она может быть отделена от кристаллов.

Сферолитные образования в кристаллических полимерах являются вторичными, возникающими в тех случаях, когда образование правильных объемных кристаллов из более мелких структурных элементов по какой-либо причине затруднено.

Широко применяемое определение «степени кристалличности» полимера утратило свой первоначальный смысл вследствие наличия многих сосуществующих форм упорядочения, для характеристики которых одного параметра недостаточно.

Дефектность элементов кристаллической структуры также вносит двусмысленность в понятие «степень кристалличности». Все это требует рассмотрения «степени кристалличности» только как некоторой эквивалентной характеристики.

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ПОЛИМЕРОВ

**В** предыдущих очерках было показано, что основными особенностями молекул полимеров, определяющими все разнообразие их надмолекулярных структур и соответственно комплекса физических свойств полимерного тела, являются их необычные размеры и цепная форма строения, имеющие своим следствием возникновение гибкости макромолекул.

Поскольку межмолекулярное взаимодействие в полимерах ничем не отличается от взаимодействия в низкомолекулярных веществах того же строения и состава, то совершенно очевидно, что главными специфическими молекулярными характеристиками макромолекул полимеров должны быть молекулярный вес, определяющий размеры макромолекул, и *гибкость* макромолекулы, зависящая от ее строения и конкретной природы межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий.

В отличие от размеров макромолекул их гибкость до сих пор исследована крайне недостаточно, хотя ее значение трудно переоценить.

В этом очерке рассматриваются основные особенности механического поведения полимеров, связанные с цепным строением макромолекул, а именно — возникновение комплекса релаксационных явлений, отклонения от поведения идеальных тел и возникновение высокоэластического состояния.

## 1. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Релаксационными процессами в широком смысле слова называются протекающие во времени процессы перехода из неравновесного состояния в равновесное. Так, например, если на находящуюся в равновесии систему начинает действовать какое-либо внешнее силовое поле\*, то равновесию будет отвечать некоторое

---

\* Электрическое, магнитное, механическое и т. п.

состояние, отличающееся от исходного и зависящее от величины и характера поля. Если бы переход из исходного состояния в конечное происходил мгновенно, то система всегда сохраняла бы равновесие. Действительно, до начала воздействия поля равновесным является исходное состояние, а после начала воздействия — конечное. Поскольку переход, по условию, мгновенный, то равновесие в такой системе не нарушается. Можно сказать, что изменения состояния системы *следуют* за изменениями внешнего поля без какого-либо запаздывания. Такие равновесные процессы наблюдаются практически в тех случаях, когда время перехода можно считать ничтожным по сравнению с временем наблюдения и воздействия внешних силовых полей. Однако следует иметь в виду, что как бы ни мало было время перехода, во всех реальных процессах оно все же является конечным.

Если же время перехода сравнимо по порядку величины с временем наблюдения или воздействия поля, то, помимо исходного и конечного равновесных состояний, наблюдается ряд промежуточных, переходных неравновесных состояний, доступных наблюдению. В этом случае система, изменяясь, проходит за время перехода через последовательность этих неравновесных состояний и при этом проявляет, естественно, *разные свойства в различные моменты времени*.

Таким образом, можно сказать, что если время перехода нельзя считать пренебрежимо малым, то в период перехода изменения системы *отстают* от изменений внешнего поля, т. е. наблюдается *запаздывание* реакций системы. Поэтому при периодическом увеличении и уменьшении внешнего поля такая система, запаздывая в изменении своих свойств как при нарастании поля, так и при его убывании, обнаруживает явление *гистерезиса*. Так, например, если внешним полем является периодически изменяющаяся сила, а изучаемым свойством — удлинение образца, то на развитие деформации, соответствующей данной мгновенной силе, необходимо некоторое время. Если это время мало, т. е. если деформация развивается практически мгновенно, то как при увеличении силы, так и при ее уменьшении тело успеет деформироваться и все время находится в равновесии, непрерывно проходя через последовательность равновесных деформированных состояний, соответствующих мгновенным значениям силы. Величины удлинений в разные моменты времени оказываются одними и теми же, если величины сил для этих моментов времени одинаковы. Направление процесса (нарастание или убывание силы) не играет в этом случае какой-либо роли.

Если же для изменения величины удлинения требуется заметное время, т. е. если время развития деформации сравнимо с периодом изменения силы, то картина деформации существенно усложняется. В этом случае изменения удлинения отстают от изменений силы и становятся заметными неравновесные состояния.

Поэтому при изменении силы величины изменений удлинений получаются меньше равновесных как при возрастании силы, так и при ее убывании. Таким образом, величина деформации зависит не только от мгновенного значения силы, но и от *направления* процесса (возрастания или убывания силы), а также от скорости изменения силы.

Если изложенное выше изобразить графически, то легко получить (откладывая по оси абсцисс удлинение, а по оси ординат — силу) хорошо известный график, описывающий явление механического гистерезиса (рис. III.1).

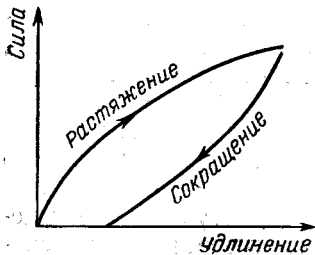


Рис. III.1. Явление гистерезиса. Стрелки на кривых указывают направление процесса деформации.

Мы видим, что релаксационные процессы, т. е. процессы перехода из одного состояния равновесия в другое, обязательно сопровождаются гистерезисными явлениями и зависимостью свойств системы от времени и скорости изменения внешнего поля.

Существенной особенностью полимеров является то, что релаксационные процессы перегруппировки цепных макромолекул и их агрегатов под действием внешних сил протекают чрезвычайно медленно, не заканчиваясь иногда в течение многих суток и даже месяцев.

Для сравнения следует упомянуть, что наименьшая длительность релаксационных процессов в простых жидкостях при комнатной температуре составляет примерно  $10^{-8}$ — $10^{-10}$  сек.

Резкое различие длительности релаксационных процессов в простых жидкостях и полимерах видно уже из сравнения поведения текущей через трубку воды и растянутого куска резины. Течение воды подчиняется закону вязкости Ньютона, а это значит, что время установления равновесий на много порядков величины меньше времени протекания воды через трубку (например, через капилляр вискозиметра). Растянутая же резина сокращается после растяжения сначала быстро, а затем настолько медленно, что сокращение, *продолжаясь днями и неделями*, может быть обнаружено только точными приборами.

Поэтому представляется весьма важным глубже рассмотреть вопрос о длительности релаксационных процессов в простых жидкостях и полимерах и найти причины столь большого различия.

Прежде всего необходимо ввести величину, характеризующую скорость релаксационного процесса. В случае простых релаксирующих систем оказывается, что отклонения величин от равновесных значений уменьшаются с течением времени по экспоненциальному закону

$$\Delta x = (\Delta x)_0 e^{-t/\tau} \quad (1)$$



где  $(\Delta x)_0$  и  $\Delta x$  — отклонения значений измеряемой величины от равновесного значения, взятые соответственно для начального и данного момента времени  $t$ , а  $\tau$  — постоянная для данной системы величина, называемая *временем релаксации*.

Из формулы (1) видно, что за время  $\tau$  происходит уменьшение величины  $\Delta x$  в  $e$  раз, т. е. в 2,72 раза.

Время релаксации, как будет видно из дальнейшего, является весьма удобной характеристикой скорости релаксационных процессов в случае как простых, так и сложных систем.

Переходя теперь к конкретным системам, начнем рассмотрение с релаксации в простых жидкостях. В этом случае при воздействии внешних электрических или механических полей возможны изменения ориентации и плотности упаковки молекул жидкости. Необходимые для этих изменений отдельные перегруппировки молекул могут происходить в малых объемах жидкости. В каждом акте перегруппировки участвует небольшое число непосредственно рядом друг с другом расположенных молекул.

Величины сил межмолекулярного взаимодействия и размеры молекул в жидкостях таковы, что эти перегруппировки при комнатной температуре протекают очень быстро, продолжаясь ничтожные доли секунды.

Однако при понижении температуры скорость молекулярных перегруппировок быстро уменьшается, и если при этом избежать кристаллизации, то можно получить весьма медленно релаксирующие жидкости, которые при дальнейшем охлаждении превращаются в стеклообразные тела, обладающие практически бесконечно большим временем релаксации.

Из изложенного следует, что скорость перегруппировок молекул в жидкостях определяется, подобно вязкости жидкостей, соотношением энергий взаимодействия и теплового движения. Поэтому очевидно, что чем выше вязкость жидкости при прочих равных условиях, тем медленнее протекают соответствующие релаксационные процессы, т. е. тем больше времена релаксации. Так, например, если внешнее силовое поле ориентирует молекулы жидкости, то чем выше вязкость, тем медленнее происходят повороты молекул и тем медленнее достигается ориентация, соответствующая равновесному состоянию при наличии поля.

Из изложенного ясно, что время релаксации должно зависеть от размеров молекул, возрастая при переходе от низших гомологов к высшим. Поэтому естественно ожидать, что у полимеров, обладающих очень длинными молекулами, время релаксации должно быть очень велико, а вязкость огромна.

Однако такая простая картина может соответствовать реальным соотношениям только в случае абсолютно жестких цепных макромолекул. Гибкость цепей чрезвычайно усложняет релаксационные процессы и делает их в случае полимеров весьма характерными.

Действительно, гибкость макромолекулы означает некоторую свободу движения отдельных ее частей. Следовательно, *отдельные части длинной гибкой цепной макромолекулы могут перемещаться неодновременно*. Поэтому передвижения этих участков (размеры которых могут быть весьма различными в разные моменты времени и в разных местах цепной макромолекулы) происходят со скоростью, соответствующей передвижению более коротких молекул, имеющих размер участка. Ясно, что вследствие этого в макрообразце полимера наблюдается сложный релаксационный процесс, состоящий из множества простых релаксационных процессов с различными временами релаксации.

Совершенно очевидно, что одноосно растягивающие внешние силы вызывают релаксационные процессы ориентации макромолекул, при которых перемещения отдельных участков гибких цепей приводят к раскручиванию свернутых цепных макромолекул и их повороту в направлении действия сил. Наоборот, релаксационный процесс дезориентации состоит в постепенном скручивании ранее распрямленных макромолекул.

Таким образом, вследствие гибкости цепных макромолекул релаксационные процессы в полимерах могут быть описаны только при помощи широкого набора времен релаксации, содержащего как очень малые времена, соответствующие перегруппировкам малых частей макромолекул, так и очень большие времена, обусловленные передвижениями макромолекул в целом или их больших участков. Ясно, что промежуточные значения также должны входить в этот весьма широкий набор времен релаксации. Таким образом, мы видим, что гибкость макромолекул приводит к определенной степени независимости движения отдельных ее частей, но никоим образом не уничтожает взаимосвязанность всех звеньев в общую цепь — макромолекулу.

Картина здесь вполне аналогична колебаниям струны. В самом деле, зажатая с двух концов струна, предоставленная после ее возбуждения сама себе, может совершать сложное колебательное движение. При этом трудно заметить какую-либо связь между движениями ее отдельных участков — они движутся в известной степени независимо друг от друга. Однако это сложное движение струны может быть, как известно, представлено в виде суммы многих простых движений, отвечающих звучанию струны в ее основном тоне и обертонах.

Таким образом, сложное движение струны разлагается на сумму простых движений и описывается не одной частотой колебания, а набором частот. При этом более высокие частоты (т. е. меньшие периоды колебаний) соответствуют движениям струны, разделенной на ряд мелких равных участков, вибрирующих так, как если бы они были закреплены на концах и возбуждены в их основном тоне. Мы видим, что и здесь возникает в определенном смысле независимое движение отдельных участков струны.

Помимо гибкости макромолекул, усложнение релаксационных процессов в полимерах обусловлено также и ярко выраженной тенденцией макромолекул к агрегации, т. е. к образованию надмолекулярных структур. Возникновение различных по размерам, степени упорядоченности и форме элементов надмолекулярной

структуры имеет непосредственным своим следствием развитие весьма разнообразных процессов перегруппировок этих элементов, а также процессов их образования, распада и внутренней перестройки. Естественно, что все эти процессы развиваются во времени и их возникновение, а также направление определяются предысторией полимерного тела, в первую очередь предшествующими механическими воздействиями. Совершенно очевидно также, что развитие этих процессов непосредственно отражается на механических характеристиках тела, определяя их зависимость от времени. Следовательно, в полимерном теле имеет место большая группа различных релаксационных процессов, обусловленная как внутренней перестройкой элементов надмолекулярной структуры, так и их перегруппировками и дальнейшим ростом.

Из изложенного следует, что характерным для релаксации в полимерах является наличие *множества* одновременно идущих процессов с весьма различными временами релаксации.

Для лучшего выяснения следствий из этого обстоятельства рассмотрим простой случай движений жидкости в капилляре.

При движении состоящей из асимметричных молекул жидкости через капилляр происходит ориентация этих молекул относительно направления потока. На такую ориентацию требуется некоторое конечное время, зависящее от формы молекул, сил взаимодействия и температуры.

При заданных длине и диаметре капилляра время протекания через него какой-либо частицы жидкости тем меньше, чем больше приложенное к жидкости давление. Однако при всех встречающихся практически значениях упомянутых величин (если только вязкость жидкости не слишком велика) время ориентации *намного меньше* времени протекания через капилляр. Поэтому жидкость практически по всей длине капилляра находится в установившемся состоянии ориентации, и никаких релаксационных явлений наблюдать не удастся. В этом случае, как известно, жидкость подчиняется закону Пуазейля и значение вязкости *не зависит* от величины приложенного давления.

Однако если бы удалось реализовать случай, когда время ориентации было бы сравнимо с временем протекания через капилляр или больше него, то значения вязкости стали бы *зависящими* от давления. Действительно, в этом случае молекулы жидкости не успевали бы ориентироваться в процессе течения через капилляр, и жидкость в капилляре была бы тем менее ориентированной, чем выше было бы приложенное давление, так как время протекания уменьшается при повышении давления.

Поскольку вязкость жидкости зависит от характера расположения ее молекул, то в этом случае изменение давления должно было бы влиять на вязкость.

Абсолютно ясно, что при протекании полимерных тел, а также их концентрированных растворов через трубки, совершенно

естественным было бы появление такой зависимости. В самом деле, наличие широкого набора времен релаксации, охватывающего весьма длительные промежутки времени, должно приводить к тому, что продолжительность протекания, как бы ее ни меняли, всегда остается внутри области значений времен релаксации. Это значит, что всегда найдутся такие релаксационные процессы, что их времена релаксации окажутся больше времени протекания\*.

Действительно, в случае полимеров и их концентрированных растворов чрезвычайно трудно реализовать режим течения, в котором вязкость не зависела бы от давления, т. е. паузейлево течение. Отсюда следует, что у каучукоподобных полимеров при *обычных* скоростях механических воздействий обязательно имеется время релаксации, большее времени воздействия или наблюдения. Поэтому практически всегда *полимеры находятся в неравновесном состоянии*. Именно это и обуславливает изменение свойств во время отдыха, связанное с медленным приближением к соответствующему равновесному состоянию, т. е. с наличием релаксационных процессов, характеризующихся большими временами релаксации. Здесь следует заметить, что одно только наличие широкого набора времен релаксации не определяет еще полностью характер релаксационных процессов. Могут быть случаи, когда времена релаксации распределены по различным значениям не равномерно, а разделяются на группы. Простейшим примером может быть существование двух групп времен релаксации — относительно малых и относительно больших времен релаксации. Такое поведение может наблюдаться в случае полимеров со сравнительно жесткими цепными макромолекулами. При этом перемещающиеся участки макромолекул должны быть большими, т. е. соизмеримыми со всей цепью. Соответственно, связанная с этими перемещениями группа релаксационных процессов будет протекать *весьма медленно*.

Однако помимо этих процессов должны также наблюдаться малые и быстрые колебания отдельных звеньев и небольших групп звеньев, полностью тождественные с тепловыми колебаниями частиц любых твердых тел. Таким образом, в полимере всегда должны протекать две группы процессов — одни, связанные с перемещениями участков цепей, и другие, обусловленные колебаниями малых частей цепи.

Совершенно очевидно, что релаксационные явления наблюдаются всегда, когда время воздействия внешних сил или отдыха сравнимо с каким-либо временем любого процесса из двух вышеупомянутых групп, т. е. либо с временем релаксации, либо с периодом колебания.

---

\* Для того чтобы лучше представить себе порядки времен релаксации, следует заметить, что при комнатной температуре каучукоподобные полимеры обладают временами релаксации, лежащими во всем интервале времен между значениями примерно  $10^{-4}$  сек и многих месяцев.

В случае гибких макромолекул первая группа времен релаксации так широка, что вторая группа (периоды колебаний) не содержит значений времен, практически отличающихся от уже имеющих в первой группе.

В случае жестких макромолекул интервал времен релаксации первой группы сжимается (по мере роста жесткости малые времена релаксации постепенно исчезают), в то время как группа периодов колебаний изменяется мало. В конце концов возникают две группы значений времен, при которых проявляются релаксационные процессы.

При наличии двух резко различающихся групп значений времен релаксации возможно появление неполного равновесия, т. е. такого состояния, когда быстрые процессы уже закончились, а медленные процессы *практически* незаметны. Такое положение существует всегда, когда время воздействия на систему и длительность наблюдения намного больше периодов колебаний звеньев и одновременно намного меньше времен перемещения больших участков молекул.

В полимерных телах с жесткими макромолекулами подобные случаи часто имеют место, и тогда такие неравновесные системы могут рассматриваться как равновесные\*.

Примером такой неполноравновесной системы является любая высокоориентированная нить аморфного полимера. В такой нити процесс дезориентации молекул, т. е. процесс перехода в истинно равновесное, неориентированное состояние, в обычных условиях совершается настолько медленно, что ориентированное состояние сохраняется практически неопределенно долго. В то же время эти нити обладают упругими свойствами и могут растягиваться и сокращаться в течение очень коротких промежутков времени, обнаруживая при этом быстрые релаксационные явления.

Следовательно, такие нити обладают упругими свойствами (быстрые релаксационные процессы) и не утрачивают при этом ориентации (медленный релаксационный процесс).

Таким образом, широкий набор времен релаксации, характерный для полимеров с гибкими макромолекулами, может быть разделен на две группы времен (малых и больших) в случае полимеров с жесткими молекулами. В последнем случае возможно настолько медленное изменение расположения больших молекул, что практически этими процессами можно пренебречь и рассматривать такой неравновесный материал как равновесную систему.

---

\* Неполные равновесия возникают всегда, когда в системе протекает несколько одновременных процессов с различными скоростями. Так, например, при смешении водорода с кислородом при комнатной температуре идут два процесса: смешение газов и химическая реакция образования воды. Однако скорость реакции настолько мала, что для всех практических случаев ею можно пренебречь и рассматривать смесь газов как равновесную систему.

## 2. ОЦЕНКА ГИБКОСТИ ЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Поскольку, как показано выше, гибкость цепных макромолекул является определяющим фактором для всего комплекса механических и термодинамических свойств полимеров, то возникает необходимость ее оценки.

В первом очерке отмечалось, что гибкость макромолекул зависит от характера взаимодействия между соседними группами атомов, принадлежащими как одной и той же, так и разным цепным макромолекулам. Поэтому даже точное знание величины и формы потенциального барьера внутреннего вращения в изолированных макромолекулах недостаточно для оценки гибкости цепной макромолекулы, находящейся в конденсированной фазе.

Следовательно, спектроскопические данные о величине потенциального барьера внутреннего вращения, получаемые путем исследования молекул в газовой фазе, не могут быть непосредственно использованы в случае полимеров, существующих всегда в виде конденсированной фазы.

Таким образом, требуется какой-то другой подход к оценке гибкости полимерных молекул. Этот другой подход нашел свое выражение в широко распространенной практике оценки величины «сегмента» цепной макромолекулы. Под величиной сегмента обычно понимают значение молекулярного веса, которое должны были бы иметь молекулы полимера для того, чтобы полимерная система подчинялась обычному для низкомолекулярных тел закону. Следовательно, *сегмент является всего лишь эквивалентной величиной*, позволяющей описывать поведение реальных полимерных систем при помощи хорошо изученных закономерностей для идеальных систем.

По существу при изучении какого-либо свойства полимера производится замена реальной системы цепных макромолекул идеальной системой малых воображаемых молекул — сегментов. Поэтому при изучении каждого независимого физического свойства появляется свое значение величины сегмента. Очевидно, что эти значения могут не совпадать между собой, что не создает никаких неясностей и затруднений до тех пор, пока не упускают из рассмотрения эквивалентный характер понятия сегмента.

Более того, можно с уверенностью утверждать, что определенные различными методами значения величин сегментов не могут во всех случаях оказаться тождественными. Действительно, это означало бы, что система гибких цепных макромолекул была бы по всем своим свойствам тождественна некоторой низкомолекулярной системе, что, совершенно очевидно, было бы противоестественным.

Поэтому всегда при указании величины сегмента следует отмечать, к какому свойству относится эта величина. Без этого указания величина сегмента сама по себе является совершенно бессодержательным понятием.

Ясно, что чем больше гибкость макромолекулы, тем меньше ее сегменты, определяемые каким-либо выбранным методом. Действительно, чем гибче молекула, тем более независимо движутся ее отдельные части и, следовательно, тем большему количеству малых молекул эквивалентна цепная макромолекула в своих движениях.

Рассмотрим теперь кратко важнейшие способы оценки величины сегментов.

В первую очередь следует упомянуть определение сегмента из термодинамических данных. Оказывается, что упругость пара растворителя над раствором полимера и осмотическое давление раствора таковы, как если бы в растворе находилось большее количество молекул, чем их имеется в действительности. Понижение упругости пара растворителя значительно больше величины, вычисляемой из закона Рауля, а осмотическое давление существенно превышает значение давления, определяемое из закона Вант-Гоффа. Так, например, если взять 10%-ный раствор какого-либо каучукоподобного полимера с истинным молекулярным весом около 100 000 и определить молекулярный вес из криоскопических, эбулиоскопических или осмотических данных, то получится значение порядка немногих тысяч. Это явление и есть не что иное, как аномалия термодинамических свойств растворов полимеров.

Таким образом, свойства растворов полимеров обнаруживают весьма резкие отклонения от свойств идеальных растворов. Для того чтобы определить величину сегмента, предполагают, что к раствору полимера приложимы закономерности идеальных растворов, и вычисляют с их помощью кажущийся молекулярный вес полимера, т. е. упоминавшуюся выше величину, которая условно называется молекулярным весом сегмента. Так, определив экспериментально величину понижения упругости пара растворителя над раствором и значение упругости пара чистого растворителя, находят, согласно закону Рауля, кажущуюся (эффективную) молярную долю полимера в растворе. Далее легко вычисляют эффективный молекулярный вес полимера, так как весовые количества полимера и растворителя, а также молекулярный вес последнего известны\*.

Другим примером является определение эффективного молекулярного веса полимера по величине осмотического давления рас-

---

\* Действительно, по закону Рауля

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_{\Pi}}{n_{\Pi} + n_p}$$

где  $\Delta p$  — понижение упругости пара растворителя над раствором;  $p_0$  — упругость пара чистого растворителя;  $n_{\Pi}$  и  $n_p$  — соответственно числа молей полимера и растворителя в растворе. Зная  $\Delta p$ ,  $p_0$  и  $n_p$ , вычисляем  $n_{\Pi}$ . Далее из соотношения  $n_{\Pi} = g/M$ , где  $g$  — вес навески полимера, находим эффективный молекулярный вес полимера  $M$ .

твора полимера и его концентрации (при помощи закона Вант-Гоффа)\*.

Поскольку обе рассмотренные величины (осмотическое давление и понижение упругости пара) термодинамически связаны между собой, то, естественно, что величины сегментов, определенные по их значениям, совпадают. Такое совпадение должно иметь место всегда, когда применяемые методы определения не являются независимыми.

Опыт показывает, что для полиизобутилена величина термодинамически определяемого сегмента оказывается равной 20—40 атомам главной цепи валентностей<sup>49,50</sup>.

В связи с определением сегмента по термодинамическим данным представляется целесообразным упомянуть об определении понятия сегмента как меры степени упорядоченности звеньев в цепной молекуле. В случае абсолютно жесткой цепной молекулы можно определить положение *любого* звена, если только известно положение какого-либо одного из них. Однако в случае гибких цепных макромолекул такая взаимосвязь положений различных звеньев теряется. В этом случае положение даже соседнего звена может быть указано только с некоторой неточностью, которая тем больше, чем свободнее внутреннее вращение в молекуле. Положения более удаленных звеньев определяются со все возрастающей неточностью. Совершенно очевидно, что найдется, наконец, такое звено, начиная с которого, уже ничего нельзя сказать о расположении последующих звеньев относительно выбранного первоначального звена. Длина такого отрезка цепи, на протяжении которого полностью теряется связь (или, как обычно говорят, корреляция) между положениями звеньев в одной и той же цепной молекуле, также может рассматриваться как мера гибкости макромолекулы.

Большое практическое значение получили оценки гибкости цепных макромолекул по механическим свойствам полимера.

Всякая деформация высокоэластичного полимера связана с перегруппировкой гибких цепных макромолекул. Эти перегруппировки осуществляются путем перемещений отдельных частей макромолекул. Исследуя зависимость деформации от температуры или времени, можно во многих случаях оценить среднюю величину отрезка молекулы, осуществляющего единичные акты перемещений.

---

\* Как известно, закон Вант-Гоффа может быть представлен в виде

$$\pi = \frac{RT}{M} c$$

где  $\pi$  — осмотическое давление;  $c$  — весовая концентрация растворенного вещества в растворе в г/см<sup>3</sup>;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $M$  — молекулярный вес растворенного вещества.

Таким образом, зная  $\pi$ ,  $c$  и  $T$ , вычисляем эффективный молекулярный вес полимера  $M$ , т. е. вес сегмента.



В частности, для этой цели могут быть использованы данные по вязкому течению полимерного материала.

В этом случае, измеряя значения вязкости при разных температурах, можно определить теплоту активации вязкого течения полимера. Весьма важным обстоятельством является то, что эта величина оказывается (начиная с некоторого значения молекулярного веса) не зависящей от размера макромолекулы полимера, вплоть до самых больших его значений<sup>50-52</sup>.

Отсюда следует, что эффективным движущимся отрезком при вязком течении любого высокомолекулярного материала определенного гомологического ряда является сравнительно небольшой отрезок цепи, содержащий, как показывает опыт, всего 20—30 атомов главной цепи валентностей (в случае каучукоподобных материалов). Ясно, что чем жестче цепная молекула, тем больше размер такого сегмента.

Здесь следует еще раз подчеркнуть, что сегменты, определенные по механическим свойствам полимеров или их расплавов, являются своеобразным эквивалентным отображением гибкости цепных макромолекул по отношению к соответствующему механическому свойству.

Весьма существенной особенностью механического сегмента является зависимость его величины от времени.

Дело в том, что цепные макромолекулы, находясь в конденсированной фазе, не могут изменять свою форму мгновенно (вследствие наличия сил взаимодействия). Поэтому на всякое перемещение отрезков макромолекул требуется определенное время, вследствие чего возникает весь комплекс релаксационных явлений.

Отсюда следует, что если деформация происходит быстро, т. е. если расположение цепей не успевает прийти к равновесному состоянию за время опыта, то ряд конформаций окажется недоступным, т. е. потенциально имеющаяся способность цепей к изгибанию не сможет быть полностью использована. Это значит, что цепные макромолекулы будут казаться тем жестче, чем быстрее происходит деформация. Следовательно, величина механического сегмента должна возрастать при повышении скорости деформации или уменьшении времени воздействия.

Таким образом, механический сегмент, определяемый при динамическом режиме деформации, всегда больше равновесного статического сегмента. Вряд ли стоит подробно останавливаться на том обстоятельстве, что зависимость размера сегмента от скорости деформации обусловлена как межмолекулярным, так и внутримолекулярным взаимодействием.

Итак, чем больше гибкость макромолекулы, тем богаче набор конформаций, которые она может осуществить, и тем меньше размер сегмента. Однако поскольку переход от одной конформации к другой требует конечного времени, то при быстрых воздействиях часть конформаций становится нереализуемой и набор обедняется;

что проявляется в возрастании жесткости молекулы и увеличении размера механического сегмента.

На этом мы закончим рассмотрение методов оценки гибкости цепной макромолекулы. Разобранные выше важнейшие способы оценки гибкости позволяют уяснить смысл и значение такой важной характеристики полимера, как сегмент.

Знание величины сегмента по отношению к изучаемому свойству, а также истинного молекулярного веса полимера и типа молекулярного взаимодействия позволяет разбираться в поведении полимера. Эти три величины являются поэтому основными макромолекулярными характеристиками аморфного полимерного материала.

### 3. МАКРООПИСАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ТЕЛ

После того как мы подробно рассмотрели свойства цепных макромолекул, следует перейти к свойствам систем цепных макромолекул в целом, т. е. к свойствам самих полимерных тел. Следует обратить особое внимание на то, что свойства полимерных тел существенно зависят от развития в них тех или иных надмолекулярных структур. Образование пачек молекул, в которых уже имеется определенная упорядоченность гибких или жестких цепей, а также других структур, является важным фактором, определяющим макроскопические свойства тел.

К сожалению, все это пока исследовано недостаточно. Поэтому, не останавливаясь более подробно на этом вопросе, перейдем к определению физического состояния однокомпонентного полимерного тела.

Следует обратить внимание на различие между понятиями об агрегатном и фазовом состояниях<sup>53</sup>. Когда говорят об агрегатном состоянии тел, то имеют в виду такие их характеристики, как наличие или отсутствие собственного объема и собственной формы тела, а также способность к их сохранению. Известны три агрегатных состояния: твердое, жидкое и газообразное. Тело в твердом агрегатном состоянии имеет собственный объем и форму и сопротивляется их изменению при внешних воздействиях. Тело в жидком агрегатном состоянии имеет собственный объем и собственную форму (шар), сопротивляется изменению объема, но почти не сопротивляется изменению формы, поэтому даже силы тяжести достаточно, чтобы изменить форму жидкого тела, и наблюдать его собственную форму удастся только в особых условиях, например в условиях невесомости, а также у очень маленьких капель, лежащих на несмачиваемой ими поверхности. Тело в газообразном агрегатном состоянии не имеет ни собственного объема, ни собственной формы: газы всегда расширяются, занимая весь предоставленный им объем и принимая форму заключающего их сосуда.

Различия в агрегатных состояниях связаны с соотношением энергий межмолекулярного взаимодействия и теплового движения.

Если энергия взаимодействия намного превышает энергию теплового движения, то тело является твердым, в обратном случае — газообразным. Промежуточному соотношению энергий соответствует жидкое состояние.

Понятие фазового состояния возникло в другой части физики — термодинамике. Поэтому в его основе лежит термодинамическое понятие о фазе. Различают кристаллические, жидкие и газовые фазы, отличающиеся друг от друга термодинамическими характеристиками (например, свободной энергией, плотностью и т. д.). Исследования низкомолекулярных соединений показали, что разные кристаллические фазы одного и того же вещества различаются симметрией кристаллов, связанной с характером упорядочения молекул, атомов или ионов. Переход из одной кристаллической фазы в другую является следствием изменения «дальнего порядка» в расположении частиц, а переход в жидкое фазовое состояние обусловлен разрушением «дальнего порядка». В жидких фазах сохраняется лишь «ближний порядок» в расположении частиц, а в газовой фазе при низких давлениях утрачивается всякий порядок. Тела в жидком и газовом фазовом состояниях называются *аморфными*.

Таким образом, хотя всякая кристаллическая фаза является твердым по агрегатному состоянию телом, но не всякое твердое по агрегатному состоянию тело является кристаллической фазой. Например, так называемые стекла, т. е. очень вязкие переохлажденные жидкости, практически утратившие способность к течению, оставаясь по фазовому состоянию жидкими, по агрегатному состоянию являются, несомненно, твердыми.

Эта точка зрения подтверждается еще и тем обстоятельством, что переход от жидкости к стеклу происходит не при какой-либо определенной температуре, а в довольно широком температурном интервале, и при том *не скачком, а непрерывно*. Тем не менее стеклообразное состояние вещества настолько отличается от жидкого состояния, что, несмотря на все эти соображения, целесообразно рассматривать его как особое физическое состояние вещества.

Без каких-либо пояснений очевидно, что поскольку молекулы полимера велики, то температура кипения полимеров должна быть чрезвычайно высока. Поэтому у всех высокополимеров температура разложения ниже температуры кипения, и газовое состояние у этого типа веществ не может быть реализовано. Следовательно, все состояния полимеров — это конденсированные состояния вещества.

Все три типа конденсированных низкомолекулярных веществ (кристаллический, жидкий и стеклообразный) встречаются и у полимеров. Однако аморфные полимеры обладают еще одним физическим состоянием, не осуществляющимся у низкомолекулярных веществ. Это состояние полимеров называется *высокоэластическим*.

Полимер в высокоэластическом состоянии значительно деформируем и не может поэтому рассматриваться как стеклообразное твердое тело. С другой стороны, в этом состоянии полимер не способен к необратимому течению и не является, следовательно, жидким текучим телом.

Чтобы лучше понять природу высокоэластического состояния, вспомним картину движения молекул в жидких и твердых телах.

В простой жидкости молекулы легко перемещаются тепловым движением. Внешнее силовое поле дает преимущество перемещению в направлении поля \*, что приводит к возникновению макроскопически наблюдаемого течения жидкости.

При понижении температуры эти перемещения прекращаются вследствие уменьшения величины тепловых флуктуаций. Возникает твердое состояние — кристаллическое или стеклообразное (в зависимости от природы жидкости и скорости охлаждения).

Полимерное тело также можно получить в стеклообразном состоянии. Однако при нагреве такое твердое полимерное тело приобретает способность к значительной *обратимой* деформируемости, т. е. становится высокоэластичным. При этом отдельные группы звеньев цепных молекул перемещаются под влиянием теплового движения совершенно так же, как перемещаются молекулы простых жидкостей.

Поэтому развитие высокоэластической деформации можно рассматривать как течение звеньев или небольших групп звеньев под влиянием внешних сил. Следовательно, с этой точки зрения такое состояние соответствует понятию жидкого агрегатного состояния.

Однако поскольку все звенья связаны в цепи, то их течение не является необратимым. Наоборот, вследствие этих связей в полимере при деформации возникают внутренние напряжения, приводящие к механической обратимости высокоэластических деформаций. Благодаря этим напряжениям перемещения участков цепей ограничены, и явление стационарного вязкого течения отсутствует. Это соответствует уже картине твердого по агрегатному состоянию тела.

Таким образом, при высокоэластической деформации перемещаются только малые участки цепных молекул при отсутствии заметных перемещений макромолекул в целом.

Здесь мы еще раз видим проявление двойственности структуры полимеров, а именно наличие двух типов структурных единиц — звеньев и цепей. Можно сказать, что полимер в высокоэластическом состоянии является жидким телом по отношению к отдельным

---

\* Часто считают, что именно внешние силы вызывают перемещения частиц жидкости. На самом деле это не так. Перемещения обусловлены тепловым движением, а внешние силы нарушают равновесие между перемещениями в разные стороны и этим создают перенос вещества.

участкам цепных макромолекул и стеклообразным телом по отношению к макромолекулам в целом. Короче говоря, звенья и малые группы звеньев ведут себя подобно молекулам простой жидкости, а цепные макромолекулы в целом — подобно молекулам стеклообразного тела.

Таким образом, высокоэластическое состояние, возникая вследствие гибкости цепных макромолекул, связано со способностью их к значительной деформации, что возможно только в случае больших длинных молекул, т. е. только у высокополимеров. Это состояние является, следовательно, *промежуточным физическим состоянием между жидким (текущим) и стеклообразным состояниями*.

Фазовое состояние высокоэластичного тела следует рассматривать как *жидкое*.

\* \* \*

Наличие больших цепных макромолекул приводит к возникновению ряда новых свойств, которые отсутствуют у низкомолекулярных веществ.

Макромолекулы гибки и состоят из отдельных звеньев, обладающих известной независимостью. Большой размер и гибкость макромолекул приводят также к их агрегации в пачки и другие надмолекулярные образования. Любое взаимное перемещение пачек или других агрегатов цепных макромолекул, самих макромолекул и их отдельных участков (сегментов) требует определенного времени.

Поэтому полимеры отличаются от простых жидкостей широким набором времен установления механических равновесий (времен релаксации), вследствие чего механические свойства полимеров всегда зависят от продолжительности деформации.

Гибкость макромолекул зависит от их длины и взаимодействия соседних групп в молекулярных цепях. Она может быть оценена эквивалентной величиной сегмента, имеющего различные значения для каждого независимого проявления гибкости макромолекул.

Следствием гибкости молекул полимеров является возникновение высокоэластического состояния. Поэтому аморфные полимеры могут находиться в трех физических состояниях (стеклообразное, высокоэластическое и вязко-текучее), с каждым из которых связан особый комплекс механических свойств<sup>54</sup>.

## СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

### 1. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА И ГИБКОСТИ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ

**В** предыдущем очерке было указано, что полимеры могут существовать в четырех различных физических состояниях — трех аморфных и одном кристаллическом.

С каждым из этих физических состояний связан определенный комплекс физических свойств. Определение этих свойств дает возможность установить характер состояния изучаемого полимера в конкретно заданных условиях.

Очень важной группой свойств полимеров являются механические свойства. Поэтому вполне естественно, что оценку состояния полимера чаще всего производят путем изучения его деформации. Любопытно заметить, что даже названия состояний полимера — высокоэластическое, вязко-текучее, стеклообразное имеют явно механическое происхождение.

Учитывая, что значительная часть полимеров используется в промышленности главным образом вследствие их ценных механических свойств и что механические испытания по существу весьма просты и доступны, мы рассмотрим в последующих очерках все четыре состояния полимеров с точки зрения различия механических свойств.

Примем за характеристику состояния полимерного тела величину деформации, развивающейся за *определенное время* при данной температуре и *заданной величине* вызывающего деформацию *напряжения*. Ясно, что для характеристики поведения полимера при различных температурах, такие измерения следует производить в возможно более широком интервале температур. Для большей наглядности изобразим графически зависимость определенной при вышеперечисленных условиях деформации от температуры.

Такой график, получивший название *термомеханической кривой*, в случае низкомолекулярного кристаллизующегося тела будет иметь вид, схематически изображенный на рис. IV.1.

В области температур, меньших температуры плавления  $T_{пл}$  кристалла, деформация немного возрастает с повышением

температуры, так как у кристаллических тел модуль упругости убывает при нагревании\*. Во всей этой области деформации малы и обратимы, а тело является твердым.

В области температур, больших температуры плавления кристалла, деформация резко увеличивается и становится очень большой и необратимой, что соответствует переходу твердого кристалла в подвижную вязкую жидкость. Резкое возрастание деформации при нагревании в этой области температур обусловлено падением вязкости жидкости при повышении температуры\*\*.

Для стеклующейся низкомолекулярной жидкости зависимость деформации от температуры при тех же условиях имеет уже несколько иной вид, изображенный на рис. IV.2.

В этом случае величина деформации изменяется при нагревании или охлаждении монотонно и непрерывно соответственно непрерывному изменению вязкости с температурой. При низких температурах деформации очень малы и обратимы, что соответствует твердому (стеклообразному) состоянию вещества, а при высоких температурах деформации велики и необратимы, что характерно для текучих жидких тел. Переход от твердого стеклообразного состояния к жидкому вязко-текучему состоянию происходит практически в интервале температур в  $20 - 30^\circ \text{C}$ .

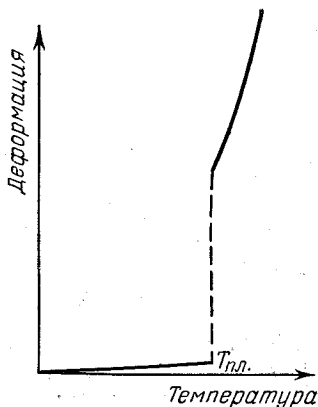


Рис. IV.1. Схема зависимости деформации от температуры при  $\sigma = \text{const}$  и  $t = \text{const}$  в случае низкомолекулярного кристаллического тела.  $T_{\text{пл}}$  — температура плавления.

\* Из закона Гука, применимого к кристаллическим телам при малых деформациях следует:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}$$

где  $\varepsilon$  — деформация,  $\sigma$  — напряжение и  $E$  — модуль упругости. Если  $E$  убывает, то при принятом условии  $\sigma = \text{const}$  деформация должна возрастать.

\*\* В случае вязкой жидкости из закона вязкости Ньютона следует:

$$\varepsilon = \frac{1}{\eta} \sigma t$$

где  $t$  — время действия постоянного напряжения  $\sigma$ , а  $\eta$  — вязкость жидкости.

Учитывая принятые условия ( $\sigma = \text{const}$  и  $t = \text{const}$ ), видим, что при повышении температуры деформация должна возрастать вследствие уменьшения вязкости.

В случае высокомолекулярных полимерных тел рассматриваемая зависимость деформации от температуры имеет более сложный вид, изображенный схематически<sup>54</sup> на рис. IV.3.

Полимеры обнаруживают, как мы уже знаем, новое состояние вещества — высокоэластическое. Это состояние вклинивается между стеклообразным и вязко-текучим состояниями. Оно проявляется в том, что в некоторой температурной области происходит постепенное значительное изменение деформируемости полимера, т. е. имеет место довольно резкое изменение модуля упругости. При нагревании в этой области температур происходит значительное увеличение деформации, остающейся, однако, обратимой. Тело из твердого и хрупкого становится мягким и высокоэластичным.

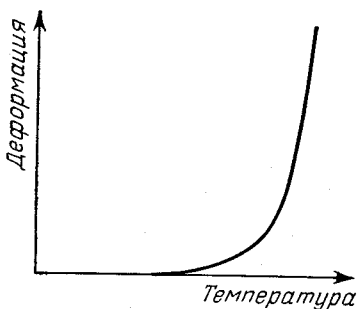


Рис. IV.2. Термомеханическая кривая низкомолекулярной стеклующейся жидкости.

В связи с тем, что при охлаждении полимеры отвердевают (застековываются) в области температур, условно отмеченной температурой  $T_c$ , последняя получила название *температуры стеклования*.

В области высокоэластичности деформация меняется с температурой мало, вплоть до температур, условно отмеченных *температурой текучести*  $T_t$ .

Вблизи  $T_t$  нагревание приводит к резкому росту величины деформации за счет возникновения необратимой деформации (вязкое течение). При более высоких температурах полимер течет подобно вязкой жидкости, что соответствует вязко-текучему состоянию.

Таким образом, для полимеров характерно разделение температур стеклования и текучести и возникновение между ними области температур, при которых реализуется высокоэластическое состояние. Именно это и является достаточным признаком полимерного тела, т. е. проявлением специфической особенности цепных полимерных молекул — гибкости.

Основные физико-химические и, в первую очередь, механические свойства низкомолекулярных тел связаны с их фазовым состоянием. Поэтому соответствующие температуры переходов, т. е. плавления или кипения, являются основными характеристиками таких веществ. Однако у аморфных полимеров имеются другие явно выраженные переходы из одного состояния в другое. Хотя они и выражены менее резко, а различия самих состояний менее ощутимы, чем в случае фазовых превращений, тем не менее легко понять, что эти температуры переходов полимеров из одного



состояния в другое ( $T_c$  и  $T_T$ ) являются основными характеристиками свойств аморфных полимеров.

Действительно, каждому из трех состояний полимеров соответствует своя область технического применения полимеров: производство текстильных волокон, лаков и кинопленок требует полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии, резиновая промышленность — полимеров, находящихся в высокоэластическом

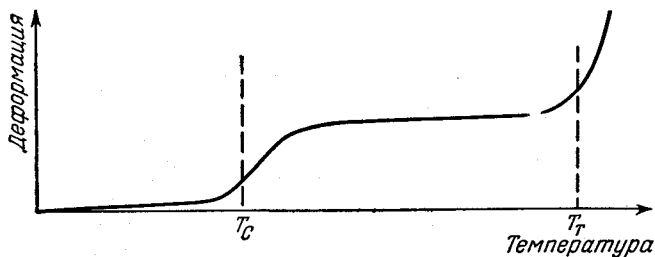


Рис. IV.3. Термомеханическая кривая высокополимерного тела.

состоянии в возможно более широком интервале температур; все процессы переработки полимеров требуют перевода полимера любым способом в текучее состояние, достигаемое либо повышением температуры, либо переводом в раствор. Поэтому определение температурной зависимости деформации полимеров в широком интервале температур является методом оценки основных технологических свойств полимеров<sup>55</sup>.

Возникает естественный вопрос, с какого молекулярного веса можно считать вещество с цепными молекулами полимером.

Здесь следует сразу подчеркнуть, что не существует какого-либо определенного значения молекулярного веса, разделяющего высокополимеры и низкомолекулярные вещества. В каждом полимергомологическом ряду этот переход определяется характером сил взаимодействия между атомами в молекулах, т. е. величиной гибкости молекул.

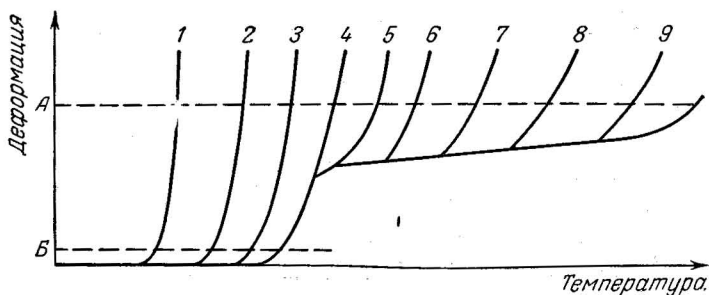
Переходная область от неполимерных тел к полимерным должна определяться либо возникновением высокоэластического состояния, либо появлением характерных особенностей стеклообразного состояния\*.

В связи с этим рассмотрим зависимость деформации от температуры (при установленных выше условиях) для различных членов полимергомологического ряда линейных полимеров.

\* Если цепные макромолекулы достаточно жестки, то высокоэластическое состояние может не возникнуть вплоть до температуры термического разложения полимера. Однако и в этом случае большой размер макромолекул проявится в изменении комплекса свойств стеклообразного полимера.

Схема этой зависимости приведена на рис. IV.4.

Совершенно очевидно, что низшие гомологи, являясь низкомолекулярными веществами, не должны обладать высокоэластическим состоянием. Их поведение изображено \* соответственно кривыми 1—4. Однако при возрастании степени полимеризации



**Рис. IV.4.** Термомеханические кривые для ряда линейных полимергомологов. Возрастание номера кривой соответствует увеличению степени полимеризации.

вязкость должна также увеличиваться. Поэтому с ростом молекулярного веса полимергомологов область перехода из застеклованного состояния в вязко-текучее смещается в сторону более высоких температур.

Начиная с некоторого молекулярного веса (характерного только для данного полимергомологического ряда), возникает высокоэластическое состояние, охватывающее по мере роста молекулярного веса все больший и больший интервал температур (см. кривые 5—10).

Изображенное на рис. IV.4 семейство кривых позволяет заметить ряд очень важных деталей возникновения и развития высокоэластического состояния.

Так, легко видеть, что если изучать зависимость температур, при которых (под действием заданного напряжения определенной длительности) развивается деформация, отмеченная на рис. IV.4 буквой А, от степени полимеризации, то мы получим последовательность температур, соответствующих точкам пересечения верхней пунктирной линии с кривыми 1—10.

В этом случае интересующие нас температуры возрастают с повышением степени полимеризации, как это видно из рис. IV.4, что не дает никаких оснований для разделения высокополимерных и низкополимерных тел.

\* Мы предполагаем, что рассматриваемое вещество застекловывается не кристаллизуясь. Учет кристаллизации, не внося в рассматриваемый вопрос чего-либо существенно нового, усложняет общую картину.

Совершенно другой результат получится, если при таком исследовании выбрать значение деформации, отмеченное на рис. IV.4 буквой *Б*. Теперь зависимость рассматриваемых нами условных температур от молекулярного веса имеет резко отличный характер для низких и высоких степеней полимеризации. В начале ряда они возрастают при повышении степени полимеризации, а затем зависимость от молекулярного веса полностью исчезает.

Значения молекулярных весов, при которых происходит это исчезновение влияния размера молекулы, соответствуют возникновению высокоэластического состояния в данном полимергомологическом ряду. Следовательно, этим методом можно оценивать область перехода от низкомолекулярных членов ряда к высокомолекулярным.

Различие в свойствах, возникающее при изучении больших деформаций (*А*) и малых деформаций (*Б*), связано с тем обстоятельством, что температура текучести  $T_T$  всегда возрастает при повышении молекулярного веса, в то время как температура стеклования  $T_C$  зависит от молекулярного веса только в области малых его значений.

Таким образом, в то время как у низкомолекулярных веществ  $T_T$  и  $T_C$  расположены очень близко друг к другу и изменяются одинаковым образом при переходе от одного вещества к другому, в случае полимеров их зависимость от молекулярного веса становится различной. Это обстоятельство обусловлено тем, что текучесть требует перемещения *всей макромолекулы*, какова бы ни была ее длина, а потеря твердости, т. е. возникновение высокоэластичности, происходит уже при перемещении *отдельных участков цепных макромолекул*. Поэтому температура текучести должна возрастать с ростом длины молекулы, поскольку вязкость систем как жестких, так и гибких цепных макромолекул неизбежно тем больше, чем длиннее макромолекулы. Что же касается температуры стеклования, то подвижность отдельных участков гибкой цепной молекулы не может зависеть от ее полной длины, если только последняя значительно больше этих участков. Вследствие этого температура стеклования перестает зависеть от молекулярного веса, как только начинает проявляться гибкость молекулы.

Ясно, что если бы макромолекулы были абсолютно жесткими, то температуры стеклования и текучести всегда повышались бы по мере роста длины молекулы, оставаясь неподалеку друг от друга. Высокоэластическое состояние в этом случае не могло бы появиться. Мы видим, следовательно, что именно гибкость макромолекул определяет прекращение роста температуры стеклования в полимергомологическом ряду и возникновение высокоэластичности.

В частности, отсюда, естественно, возникает еще одно определение сегмента, как отрезка соответствующего молекулярному весу

полимергомолога, при котором температура стеклования становится не зависящей от длины молекулы. Как видно из рис. IV.4, это определение сегмента совпадает с определением его как отрезка с таким значением молекулярного веса, при котором возникает высокоэластическое состояние.

Таким образом, величины сегментов, выраженные через степень полимеризации, могут служить для оценки гибкости молекул. Ясно, что чем жестче молекула, тем больше величина сегмента.

Именно поэтому в случае полимеров с жесткими макромолекулами температуры текучести и стеклования сближаются за счет возрастания  $T_c$ . Это имеет своим следствием уменьшение у таких полимеров температурной области существования высокоэластичности.

Так, например, если каучукоподобные полимеры имеют сегменты (определенные по остановке возрастания  $T_c$ ) порядка десятков атомов главной цепи валентностей, то такой полимер, как поливинилхлорид, обладает сегментом величиной в сотни атомов главной цепи валентностей. Это, несомненно, указывает на то, что макромолекулы поливинилхлорида в чистом полимере значительно жестче макромолекул каучукоподобных полимеров.

Все сказанное выше относилось к определенному выбранному режиму испытания. Однако нам уже известно, что вследствие внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействий гибкость цепей зависит от скорости воздействия сил. Поэтому легко понять, что при изменении времени действия приложенной силы величина сегмента должна изменяться. Это действительно имеет место, и сегмент, определяемый описанным в этом очерке способом, возрастает по мере уменьшения длительности действия силы. Это соответствует увеличению жесткости цепных макромолекул при повышении скорости деформации, что уже было нами рассмотрено ранее. К этой зависимости механических свойств от времени воздействия мы еще вернемся в дальнейшем.

Представленная на рис. IV.4 схема деформации полимера в широком интервале температур является в известной степени идеализированной. В зависимости от химического состава и строения звеньев цепных макромолекул, значения температуры стеклования, а также и температуры текучести могут очень сильно различаться. Поэтому реально встречаются полимеры, не обнаруживающие всех трех аморфных физических состояний вследствие слишком высоких значений  $T_c$  или  $T_T$ , превышающих температуру разложения полимера. Это и является причиной того, что многие линейные полимеры встречаются только в стеклообразном и высокоэластическом состоянии, а нередко вообще только в стеклообразном. Особенно часто такое выпадение состояний встречается у содержащих многочисленные полярные группы полимеров, макромолекулы которых обычно обладают повышенной жестко-

стью. В частности, только в стеклообразном состоянии существуют такие важные высокомолекулярные соединения, как чистая целлюлоза и некоторые ее эфиры.

Можно поэтому сказать, что стеклообразное состояние является единственным из всех физических состояний аморфных полимеров, которое реализуется у любых полимеров.

Здесь же следует заметить, что введение в полимер низкомолекулярных примесей приводит к размягчению полимера и снижению значений температур  $T_c$  и  $T_t$ . Поэтому такие дву- и многокомпонентные полимерные системы могут во многих случаях проявлять два или даже все три аморфных состояния полимеров, в то время как чистый полимер не способен к этому. Очень часто такая пластификация полимера происходит автоматически, например за счет сорбции полярными полимерами воды из воздуха. В частности, целлюлоза практически всегда пластифицирована водой и не может поэтому рассматриваться как пример чистого полимера, если только не приняты специальные меры.

Вопросы пластификации будут разобраны в отдельном очерке.

## 2. ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ

Определив положение стеклообразного состояния в ряду других состояний вещества, перейдем теперь к рассмотрению его специфических особенностей в случае полимерных тел. Сначала вкратце рассмотрим картину стеклования простого низкомолекулярного вещества.

Как мы уже упоминали, широко распространено представление о том, что застеклованное вещество — это просто вязкая жидкость. При этом ее вязкость настолько велика, что (в обычных условиях) заметных необратимых изменений не наблюдается, и поэтому такая жидкость, сохраняя свою форму и противодействуя внешним силам, представляется твердым телом.

Это простейшее представление о застеклованном теле охватывает только одну сторону процесса превращения жидкости в стекло, а потому крайне недостаточно.

В настоящее время хорошо известно, что при переходе от жидкости к стеклу изменяется не только вязкость, но также многие другие физические свойства вещества. Так, например, в процессе стеклования, т. е. при соответствующем охлаждении жидкости, изменяется плотность, теплопроводность, теплоемкость, электропроводность, диэлектрическая постоянная, коэффициент теплового расширения.

Изменения всех физических свойств происходят непрерывно в определенном интервале температур вблизи температуры  $T_c$ , но совпадают по своему характеру с изменениями соответствующих физических свойств при кристаллизации жидкости. Поэтому можно определенно утверждать, что застеклованное тело отличается

от жидкого не только потерей подвижности молекул, но и изменением энергетического состояния.

Как упоминалось ранее, течение жидкости осуществляется за счет перебросов молекул из одного состояния минимальной энергии в другое. Эти перебросы требуют известной энергии активации и осуществляются вследствие флуктуации энергии теплового движения. Действие внешних сил сводится к облегчению активации молекул и созданию преимущественного направления этих перебросов, что проявляется в форме течения жидкости.

При понижении температуры энергия теплового движения уменьшается, и вместе с этим уменьшаются величины флуктуаций энергии. Поэтому вероятность активации молекул уменьшается и перебросы осуществляются все реже и реже.

Это приводит к возрастанию вязкости до величины порядка  $10^{13}$  пз и потере жидкостью подвижности. Кроме того, наблюдается постепенное увеличение плотности. Уменьшение объема тела при застекловании может быть связано в случае аморфных структур с увеличением плотности упаковки молекул. Поэтому при застекловании должно наблюдаться и действительно наблюдается резкое уменьшение скорости диффузии.

С потерей молекулами застеклованного тела подвижности связано изменение характера деформации. Если в жидкости упругие деформации полностью маскируются течением, то после застеклования они проявляются в чистом виде. В стеклах, вследствие крайней ограниченности возможности перемещений молекул, деформации имеют упругий характер.

Представив себе общие черты стеклообразного состояния низкомолекулярного вещества, теперь можно легко понять своеобразные особенности высокополимерного стекла.

Наиболее интересной и важной особенностью является возможность значительной деформации полимерного стекла, что указывает на известную *свободу* элементов структуры застеклованного полимера.

Способность полимера к деформации в стеклообразном состоянии может быть понята, если учесть, что в то время как для застеклования низкомолекулярной жидкости требуется потеря подвижности *всех* молекул, то в случае полимера для этого, т. е. для потери высокоэластичности, достаточно фиксации только части звеньев.

Действительно, если отдельные фиксированные звенья расположены в цепных молекулах достаточно близко (на расстояниях, меньших сегмента), то гибкость молекул не сможет проявляться, и полимерное тело оказывается твердым, стеклообразным. Однако при этом множество звеньев в принципе останется в подвижном состоянии. Эти звенья хотя и не могут передвигаться свободно, вследствие того, что они являются частью цепи, фиксированной во многих точках, но, тем не менее, не являются фиксированными

действием сил взаимодействия со *всеми* соседними с ними частями\*.

Именно эта особенность полимеров приводит к тому, что полимерные стекла по своей структуре ближе к жидкому состоянию, чем низкомолекулярные стекла\*\*. Следствием такой «рыхлости» структуры полимерных стекол являются их способность (правда, ограниченная) к деформации при действии больших внешних сил, а также несколько ббльшая (по сравнению с неполимерными стеклами) скорость диффузии через них (следует, однако, заметить, что скорость диффузии остается все же малой).

Другим подтверждением известной подвижности звеньев цепных макромолекул в застеклованном состоянии являются данные по диэлектрическим свойствам полимеров<sup>56</sup>, определенно указывающие на наличие движения дипольных групп в полимерном стекле.

Если теперь сравнить полимеры с гибкими и жесткими цепными макромолекулами, то естественно ожидать, что чем больше гибкость макромолекулы, тем больше должно приближаться соответствующее полимерное стекло по своей структуре и свойствам к низкомолекулярному стеклу. Ясно, что чем гибче цепная молекула, тем больше нужно зафиксировать звеньев, чтобы ликвидировать проявление гибкости. Поэтому полимеры с более гибкими макромолекулами должны в стеклообразном состоянии быть более плотно упакованы и обладать меньшей способностью к деформации, чем полимеры с жесткими макромолекулами.

Соответственно этому стекла полимеров с жесткими макромолекулами (с большими сегментами) должны по своей структуре

---

\* набросанная выше картина застеклования полимера путем фиксации отдельных звеньев имеет, конечно, только эквивалентный характер. Не следует думать, что такие фиксации звеньев реально осуществляются во всех случаях. На самом деле, обычно связи, останавливающие движение отдельных звеньев, имеют флуктуационный характер и не являются постоянно существующими. Можно лишь говорить о том, что картина взаимодействия звеньев цепных макромолекул в стеклообразном состоянии такова, как если бы существовало определенное количество локальных связей (узлов), в то время как остальные звенья сохраняли свободу движения. Такая эквивалентная картина позволяет описать процесс затвердевания полимера путем указания зависимости числа «узлов» от температуры, т. е. эффективного числа связей, беспорядочно возникающих и исчезающих вследствие флуктуаций.

Если число «узлов» мало, т. е. если свободные участки цепных макромолекул больше размера сегмента, то гибкость цепей может проявляться, и полимер находится в высокоэластическом состоянии. Если же число «узлов» велико, т. е. свободные участки макромолекул меньше размера сегмента, то гибкость цепей подавлена, и полимер обладает свойствами стекла. Таким образом, можно сказать, что создание «узлов» эффективно повышает жесткость цепных макромолекул. Поэтому по количеству «узлов», необходимых для застеклования полимера, можно судить о степени гибкости его макромолекул.

\*\* Еще раз отметим, что та же самая цепная структура макромолекул приводит к тому, что полимерные жидкости более упорядочены, т. е. более твердообразны, чем низкомолекулярные жидкости.

и свойствам быть дальше от низкомолекулярных стекол и ближе к жидкости, чем стекла полимеров с гибкими макромолекулами. Действительно, у полимеров с жесткими цепными макромолекулами все изменения свойств при стекловании выражены гораздо слабее, чем у полимеров с гибкими макромолекулами.

Резюмируя все вышеизложенное, можно сказать, что рассмотренные материалы можно расположить в виде последовательности: низкомолекулярные стекла, стекла полимеров с гибкими макромолекулами, стекла полимеров с жесткими макромолекулами, жидкие полимеры с жесткими макромолекулами, жидкие полимеры с гибкими макромолекулами, низкомолекулярные жидкости; из этой последовательности видно, что изменения физических свойств происходят наиболее резко при стекловании низкомолекулярных жидкостей и наименее резко при стекловании полимеров с жесткими макромолекулами. Кроме того, из этой последовательности видно, что все аморфные полимеры являются телами, располагающимися по своим свойствам между низкомолекулярными жидкостями и стеклами.

Из всех стеклообразных тел дальше всего от низкомолекулярных отстоят стекла полимеров с жесткими макромолекулами. Поэтому наибольший интерес представляет сравнение свойств именно этих двух типов стекол. Действительно, многие физические свойства различаются в этих стеклах.

В связи с большей рыхлостью структуры у полимеров с жесткими молекулами оказываются возможными изменения физических свойств даже в пределах стеклообразного состояния. Так, например, чистая целлюлоза, а также нитроцеллюлоза не обнаруживают высокоэластических свойств во всем интервале температур, вплоть до температуры разложения.

Однако у нитроцеллюлозы наблюдается изменение коэффициента теплового расширения вблизи  $70^{\circ}\text{C}$ . Это превращение происходит в стеклообразном состоянии и никак не отражается на механических свойствах.

Такое расхождение изменений различных свойств встречается лишь у полимеров с жесткими макромолекулами и может быть объяснено только наличием в них вторичных процессов фиксирования и освобождения отдельных прилегающих друг к другу участков соседних макромолекул при изменении температуры (в пределах температурной области стеклообразного состояния).

Особенно резко в таких полимерах проявляется расхождение температуры потери деформируемости, т. е. стеклования ( $T_c$ ) и температуры появления хрупкости ( $T_{xp}$ ), в то время как у низкомолекулярных стекол эти температуры всегда близки.

Как известно, тело называется хрупким, если оно разрушается при определенной, очень малой величине деформации. Рассмотрим это более детально. Хрупкость низкомолекулярных стекол обусловлена тем, что всякое перемещение отдельных малых молекул отно-



сительно друг друга, заметно превышающее нормальные межмолекулярные расстояния, является по существу началом разделения тела на части (исключением является организованное перемещение больших количеств малых частиц, например пластическая деформация кристаллов, которое здесь не рассматривается). В случае же полимеров молекулярное движение, как мы видели, отличается от движения молекул в низкомолекулярных стеклах тем, что отдельные части макромолекул сохраняют в принципе некоторую свободу перемещений даже в стеклообразном состоянии. Однако скорость таких перемещений может быть ничтожно малой. При действии внешних сил такие перемещения облегчаются, и поэтому при достаточно высоких напряжениях может происходить быстрое перестроение гибких макромолекул (например, их раскручивание) без потери целостности тела, так как все перемещения происходят на малых участках цепей при сохранении связности цепей в целом.

Поэтому в напряженных стеклообразных полимерах возможно значительное изменение формы тела (например, растяжение в 2—3 раза) без разрушения. Такая деформация получила название <sup>57</sup> *вынужденной высокоэластической деформации*. Ясно, что чем ниже температура, тем больше нужно добавить упругой энергии к энергии теплового движения, чтобы начался такой процесс. Поэтому с понижением температуры механическое напряжение, необходимое для начала перестроения молекул (так называемый *предел вынужденной высокоэластичности*), повышается и в конце концов становится больше предела прочности тела. При соответствующей температуре стеклообразный полимер теряет способность к упомянутой большой деформации и разрушается уже при малых деформациях. Эта температура представляет собой температуру хрупкости. Ясно, что температура хрупкости разбивает область стеклообразного состояния на два подсостояния — хрупкое и нехрупкое.

Развивающаяся в стеклообразном состоянии *большая деформация* является по своей природе *высокоэластической*, так как связана не с изменением средних расстояний между частицами и не с перемещением цепных макромолекул в целом, а только с изменением их формы. Она, однако, является вынужденной, потому что переход цепных макромолекул из одной конформации в другую становится возможным лишь при вынуждающем действии внешних напряжений. Без этих напряжений тепловое движение в полимерном стекле не способно заметно изменять конформации цепных макромолекул, фиксированных межмолекулярным взаимодействием. Поэтому уже развившаяся вынужденная высокоэластическая деформация оказывается после снятия действия внешних сил фиксированной (сильно деформированное полимерное стекло не восстанавливает свою исходную форму — все новые конформации фиксируются). Однако при нагревании, когда вблизи  $T_c$  возникает подвижность гибких макромолекул, такая деформация полностью самопроизвольно исчезает, т. е. растянутое и

освобожденное от нагрузки полимерное стекло при соответствующем нагревании сокращается и восстанавливает свою исходную форму. Таким образом, эти кажущиеся необратимыми большие деформации стеклообразных полимеров, растягиваемых большими напряжениями, на самом деле полностью механически обратимы. Ясно, что такие вынужденные высокоэластические деформации неправильно называть пластическими и связывать с текучестью. Поэтому термин «холодная текучесть», применявшийся ранее для обозначения вынужденной высокоэластичности, следует считать неудачным.

Итак, в интервале температур, соответствующем проявлению вынужденной высокоэластичности, хрупкости быть, естественно, не может. Поэтому важно понять, от чего зависит нижняя граница этого интервала, т. е. температура хрупкости.

Как уже упоминалось, тело разрушается без заметной деформации, если предел вынужденной высокоэластичности больше предела прочности тела. Если цепные макромолекулы очень гибки и поэтому при охлаждении быстро перестраиваются, создавая плотную упаковку, то для изменения зафиксированных при охлаждении конформаций требуются столь высокие напряжения, что тело легче разрушается, чем заметно деформируется. В случае не очень гибких макромолекул размеры сегментов больше и, следовательно, подвижность их меньше. Поэтому при охлаждении образуется более рыхло упакованное стекло (оно при охлаждении не успевает уменьшиться в объеме до равновесных значений). Эти стекла, с одной стороны, обладают меньшей твердостью и соответственно большей деформируемостью, чем плотно упакованные стекла, а с другой стороны, благодаря меньшему взаимодействию между рыхло упакованными сегментами способны к вынужденным высокоэластическим деформациям. Важно отметить, что очень жесткие макромолекулы, в принципе не обладающие заметными изменениями своих конформаций, образуют рыхлое, слегка деформируемое, но не способное к проявлению вынужденной высокоэластичности стекло.

Поэтому потеря хрупкости может наблюдаться либо за счет большой рыхлости упаковки очень жестких макромолекул и вызванной этим некоторой деформируемости стекла, либо за счет развития вынужденной высокоэластичности.

В последнем случае некоторое повышение жесткости макромолекул приводит к расширению температурного интервала между  $T_c$  и  $T_{хр}$ , но следует иметь в виду, что слишком большая жесткость макромолекул несовместима с высокоэластическими свойствами.

Описанная выше картина поведения стеклообразных полимерных тел при деформации не учитывает наличия в них надмолекулярных структур. Возникновение таких структур существенно усиливает внутреннюю подвижность в стеклообразных полимерных телах. Образование пачек макромолекул, внутренняя упаковка

которых соответствует вышеизложенным представлениям, должно приводить к дополнительной возможности перемещений пачек или их частей относительно друг друга. Более того, образование надмолекулярной структуры практически означает переход от сплошного тела к некоторой сложной микроконструкции, в которой возможны как достаточно большие упругие перемещения, так и неупругие, возникающие при ее разрушении. Все это, вместе взятое, обеспечивает разрыхление стеклообразного полимерного тела с соответствующим появлением у него способности к большим как обратимым, так и необратимым деформациям. Этот очень интересный комплекс вопросов пока еще почти не разработан вследствие недостаточности данных по надмолекулярным структурам стеклообразных полимеров и их связи с механическими свойствами.

Особый интерес представляет зависимость температуры хрупкости от молекулярного веса.

Известно, что при уменьшении молекулярного веса температура хрупкости полимеров сначала не зависит от длины макромолекулы в области высоких значений молекулярного веса, но повышается при низких его значениях.

Кроме того, с уменьшением молекулярного веса полимергомологов происходит резкое снижение прочности, что еще более способствует появлению хрупкого разрушения в стеклообразном состоянии.

Следует заметить, что поскольку хрупкость зависит от прочности материала, то  $T_{\text{хр}}$ , т. е. температура, при которой деформируемый образец хрупко разрушается, должна зависеть также и от величины деформации, требуемой от образца в момент испытания. Ясно, что чем меньше требуемая при испытании деформация и чем выше прочность, тем при более низкой температуре возникнет хрупкое разрушение.

В заключение заметим, что поскольку модуль упругости полимерных тел существенно зависит от скорости деформации, повышаясь при больших скоростях, то это должно иметь своим следствием повышение температуры хрупкости при увеличении скорости деформации.

Поэтому не вызывает какого-либо недоумения тот факт, что температура хрупкости полимеров с жесткими макромолекулами, определенная при медленной деформации, лежит, как мы уже знаем, ниже температуры стеклования (отвердевания), а определенная при больших скоростях деформации оказывается часто значительно выше статически определенной  $T_c$ .

Именно поэтому во всех случаях механических испытаний полимеров необходимо указывать временные характеристики эксперимента. Сравнение же результатов, полученных при испытаниях различными методами без учета временного их режима, является неопределенным и обычно приводит к серьезным ошибкам.

Возрастание температуры стеклования с ростом молекулярного веса прекращается при определенных степенях полимеризации, характерных для каждого полимергомологического ряда, что обусловлено возникновением гибкости цепи. Степень полимеризации, при которой это происходит, является мерой гибкости цепи (механический сегмент).

Основные особенности полимерных стекол, в частности способность к вынужденным высокоэластическим деформациям, обусловлены некоторой жесткостью цепей и связанной с этим неплотностью упаковки макромолекул.

Неплотность упаковки макромолекул, а также развитие надмолекулярной структуры в полимерных стеклах приводит к тому, что такие тела утрачивают черты сплошного тела и становятся своеобразными микроконструкциями, способными к значительным и обратимым, и необратимым деформациям.

ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ  
ПОЛИМЕРОВ

**В**ысокоэластическое состояние, осуществляющееся только у полимерных тел, обусловлено *гибкостью* их длинных цепных молекул. В случае жестких цепных макромолекул, а также густых пространственных сеток, гибкость ослаблена или отсутствует и соответствующее тело не обладает высокоэластичностью.

Выше указывалось, что высокоэластическое состояние, граничащее со стороны низких температур со стеклообразным состоянием, а со стороны высоких температур с вязко-текучим состоянием, можно считать жидким по отношению к звеньям и стеклообразным по отношению к цепным макромолекулам в целом. Поэтому можно ожидать, что все физические свойства, определяющиеся поведением малых участков цепных макромолекул, должны быть близкими к соответствующим свойствам низкомолекулярных жидкостей. Так, например, из приводимых ниже данных по сжимаемости и тепловому расширению различных материалов видно, что мягкая резина, являющаяся идеальным представителем группы высокоэластичных тел, действительно по обоим этим показателям относится к группе жидкостей.

Высокоэластическое состояние *линейных полимеров* является, в принципе, *неравновесным* состоянием.

Действительно, совершенно очевидно, что система линейных цепных макромолекул не может быть напряженной в состоянии полного равновесия. Всякое напряжение в такой системе должно вызывать необратимые перемещения цепных макромолекул относительно друг друга, т. е. течение материала. В результате течения напряжение неизбежно уменьшается и исчезает.

Однако вследствие больших размеров макромолекул и их агрегации в пачки и более сложные элементы надмолекулярной структуры вязкость вещества может оказаться настолько значительной, что даже за огромные промежутки времени процесс течения практически незаметен. В этом случае приложенное напряжение не может исчезнуть и вызывает деформацию гибких цепных макро-

## Тепловое расширение и сжимаемость различных материалов

Показатель	Идеальный газ (при нормальных условиях)	Жидкости		Мягкая резина	Железо
		вода	n-гексан		
Коэффициент объемного теплового расширения, град <sup>-1</sup> . . . . .	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$11 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Изотермическая сжимаемость, см <sup>2</sup> /дин . . . . .	$10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-11}$	$16 \cdot 10^{-11}$	$5,1 \cdot 10^{-11}$	$7 \cdot 10^{-13}$

молекул, проявляющуюся в форме обратимой высокоэластической деформации.

Таким образом, высокоэластичность проявляется в полной мере тогда, когда скорость деформации макромолекул и скорость их перемещения в целом настолько различны, что необратимой деформацией (развивающейся во втором процессе) можно пренебречь по сравнению с высокоэластической деформацией, развивающейся вследствие первого процесса.

Таким образом, даже в случае установившейся «равновесной» высокоэластической деформации линейного полимера в действительности реализуется состояние неполного равновесия.

В случае же неустановившихся высокоэластических деформаций, когда релаксационные явления выступают наружу, ни о каком даже неполном равновесии не может быть и речи. Здесь же заметим, что релаксационные явления возникают у полимеров как вследствие замедленности процессов деформации цепных макромолекул, так и вследствие проявления процесса вязкого течения, т. е. выражены наиболее ярко в переходных областях между стеклообразным и высокоэластическим, а также между вязко-текучим и высокоэластическим состояниями.

В случае полимеров, имеющих структуру редкой пространственной сетки\*, высокоэластическая деформация может отвечать состоянию равновесия, так как в этом случае текучесть невозможна.

Однако это не исключает неравновесности высокоэластической деформации таких полимеров, проявляющейся вследствие медленности процессов деформации отрезков пространственной сетки полимера.

Итак, для проявления высокоэластичности необходимо соблюдение двух условий — достаточно большой гибкости макромолекул и высокой скорости изменения их формы. Действительно, гибкость молекулярной цепи является условием необходимым, но недоста-

\* В связи с существованием надмолекулярной структуры в эластомерах, вопрос о том, каково истинное строение таких «сеток», пока неясен.

точным для проявления высокоэластичности. Например, в замерзшем каучуке цепные макромолекулы остаются изогнутыми и при воздействии внешних сил выпрямляются столь медленно (вследствие высокой вязкости замерзшего каучука), что практически невозможно реализовать высокоэластичность таких замерзших аморфных материалов. Поэтому для характеристики высокоэластичности необходимо знать, с одной стороны, природу и величину гибкости макромолекул, а с другой стороны, скорости релаксационных процессов, определяющих возможности реализации высокоэластических свойств в интересующие нас промежутки времени.

Нам кажется, что техническая оценка эластомеров, в частности каучуков, должна включать по крайней мере два физических показателя: гибкость макромолекул, определяющую наибольшую возможную деформацию («полный запас высокоэластичности»), и скорость развития деформации (распределение времен релаксации), определяющую, в частности, механические потери, являющиеся источником механического разрушения материала. Вероятно, не менее важными должны быть также характеристики надмолекулярной структуры эластомера.

Таким образом, наибольший интерес представляют неравновесные высокоэластические деформации, которые и будут рассмотрены в этом очерке. Однако, исторически, очень много внимания было уделено теоретическому рассмотрению природы высокоэластической деформации и вычислению модуля равновесной высокоэластичности по молекулярным характеристикам. Эти работы<sup>10, 58, 59</sup>, естественно, имеют ограниченное значение вследствие содержащихся в них недостаточно обоснованных предположений, рассматриваемых ниже, а также вследствие узости их основной задачи — вычисления *равновесной* высокоэластической деформации. Тем не менее они сыграли положительную роль, состоящую в том, чтобы были выяснены *природа* высокоэластичности и некоторые ее связи со свойствами цепных макромолекул.

Учитывая все это, мы считаем необходимым кратко остановиться на основных положениях, развитых в большой группе работ по кинетической теории высокоэластичности, а затем перейти к рассмотрению релаксационных явлений.

Предпосылкой многих из этих работ является допущение полной свободы вращения звеньев в цепи (при сохранении валентного угла). Основным физически не обоснованным допущением большинства расчетов в этой области является то, что исходный недеформированный полимер представляется в виде редкой хаотической сетки, состоящей из гибких составных частей, все время изменяющих свою форму вследствие теплового движения.

Вводя дальнейшие предположения о том, что распределение расстояний между узлами этой сетки описывается гауссовой функцией распределения и что при деформации все расстояния между

узлами изменяются подобно общей деформации тела, кинетическая теория позволяет вычислить изменение числа конформаций сетки при изотермическом переходе от недеформированного состояния к деформированному. Расчет показывает, что энтропия системы, пропорциональная логарифму числа конформаций, уменьшается при изотермической деформации\*.

Допуская далее, что внутренняя энергия сетки не изменяется при изотермической деформации, т. е. что вся работа внешних деформирующих сил превращается в теплоту, отдаваемую телом холодильнику, кинетическая теория высокоэластичности приводит к выводу, что высокоэластичность полимеров близка по своей природе к упругости идеального газа.

Таким образом, высокоэластичность обусловлена тепловым движением гибких цепных макромолекул или их участков (в сетках) стремящимся в силу своей хаотичности изогнуть эти гибкие элементы системы. В равновесном состоянии осуществляются все возможные конформации, но чаще всего реализуются те из них, которых больше. Поэтому естественным процессом будет самопроизвольное изгибание пучка выпрямленных участков цепных макромолекул, так как изогнутых форм много, а выпрямленных — только одна и всякое тепловое движение вызывает изгибание. Такая же картина, как показывает расчет, имеет место в любых деформированных состояниях.

Именно вследствие этой тенденции цепных макромолекул к скручиванию (изгибанию) и возникает сила противодействия деформации высокоэластичных тел. Мы видим здесь очень отчетливо решающее значение гибкости макромолекул для возможности проявления высокоэластичности.

Из этой кратко набросанной картины представлений кинетической теории высокоэластичности сразу следует ряд аномалий в поведении высокоэластичных тел по сравнению с обычными упругими телами.

Совершенно очевидно, что сопротивление высокоэластичных тел деформирующим внешним силам должно быть тем больше, чем сильнее тепловое движение, т. е. чем выше температура.

Действительно, согласно теории и экспериментальным данным, модуль упругости при высокоэластической деформации растет при повышении температуры. В случае же обычных упругих тел он при этом убывает.

Далее, в то время как обычные упругие тела, например металлы, при адиабатической деформации охлаждаются, высокоэластичные тела нагреваются. Эта аномалия связана однозначно, как изве-

---

\* Действительно, как это легко понять, количество конформаций сетки, совместимых с недеформированным ее состоянием (в котором отрезки между узлами сложно и хаотически изгибаются), значительно больше количества конформаций, совместимых с деформированным состоянием сетки.



стно из термодинамики \*, с аномалией коэффициента линейного теплового расширения, который в случае растянутых высокоэластичных тел имеет отрицательное значение.

Таким образом, идеальная высокоэластичность действительно может быть противопоставлена упругости обычных упругих тел и рассматриваться как аналог упругости газов.

Развитие кратко изложенных выше соображений является несомненным достижением кинетической теории равновесной высокоэластичности. Однако сделанные в этой теории приближения и допущения настолько серьезны, что не позволяют признать ее *количественную* сторону достаточно обоснованной.

Допущение свободного вращения звеньев цепных макромолекул вокруг валентных связей при условии сохранения валентных углов соблюдается только в случае цилиндрически симметричных звеньев, взаимодействие которых зависит лишь от расстояний между ними, а не от углов поворота одного звена относительно другого. Очевидно, что это условие не выполняется ни в одном реальном случае, так как не существует радикалов, обладающих идеальной цилиндрической симметрией. Следовательно, при поворотах звеньев относительно друг друга всегда изменяется энергия их взаимодействия.

Поэтому различные конформации цепных макромолекул в реальных условиях не могут обладать всегда одной и той же энергией.

Об ограниченности свободного вращения знали давно, но предполагали, что это влияет лишь на величину деформации макромолекулы, не изменяя качественной стороны явления.

В связи с этим еще в самых первых работах Куна<sup>8</sup> вводился в рассмотрение эквивалентный отрезок цепной макромолекулы, осуществляющий идеальное свободное вращение.

Интересной в этом отношении является кинетическая теория высокоэластичности, основанная на представлении о различных конформациях цепных молекул, как о поворотных изомерах, обладающих одной и той же энергией.

В этой теории наличие барьера внутреннего вращения учитывается тем, что гибкость цепи выводится из перераспределения расположений отдельных звеньев за счет их поворотов с переходом через потенциальный барьер внутреннего вращения при сохранении постоянства внутренней энергии всей цепной макромолекулы.

---

\* Коэффициент линейного теплового расширения  $\alpha$  при адиабатическом растяжении и повышении температуры (вследствие растяжения)  $\Delta T$  связаны соотношением:

$$\Delta T = -\frac{\alpha T}{C_f} \Delta f$$

где  $C_f$  — теплоемкость при постоянном значении растягивающей силы  $f$ , отнесенная к единице длины образца. Из формулы видно, что если  $\Delta T > 0$ , то  $\alpha$  должна быть отрицательной.

Эта теория, развитая М. В. Волькенштейном<sup>10</sup>, дает возможность рассмотрения также и роли тех конформаций, при осуществлении которых происходит изменение внутренней энергии макромолекул.

Таким образом, фактически изменение формы цепных макромолекул возможно как благодаря хаотическим вращательным колебаниям звеньев вокруг соединяющих их химических связей, так и благодаря переходам цепей от одной поворотной-изомерной формы к другой.

По-видимому, в природе осуществляются оба механизма изменения формы макромолекул, но их соотношение, несомненно, зависит от конкретных взаимодействий в молекуле, определяемых химическим составом и строением макромолекул.

Ясно, что чем меньше барьеры внутреннего вращения, тем большее значение приобретает механизм поворотной изомерии. Наоборот, чем более пологи потенциальные ямы внутреннего вращения, тем ярче выражена гибкость цепей вследствие вращательных колебаний.

Ясно также, что повышение температуры приводит к некоторому повышению гибкости цепных макромолекул как за счет роста амплитуды вращательных колебаний, так и за счет облегчения переходов от одних поворотных изомеров к другим.

Следует заметить, что обусловленная всеми этими внутримолекулярными движениями высокоэластичность полимеров, аналогичная упругости газов, сопровождается также и обычной упругостью, обусловленной изменениями внутренней энергии при деформации. Их соотношение существенно изменяется при переходе от гибких цепных макромолекул к более жестким.

Таким образом, хотя в случае каучуков энтропийная («газовая») доля упругости еще сравнительно велика, но в случае полимеров винилового ряда или целлюлозы и ее эфиров она, по-видимому, мала, и нам кажется, что природа гибкости таких цепных макромолекул близка к природе деформации твердых тел, а не газов.

К сожалению, существующие кинетические теории пытаются дать закономерности проявления высокоэластичности, основываясь на свойствах изолированных макромолекул по существу без учета межмолекулярного взаимодействия. Эта задача сама по себе является необходимой частью развития учения о полимерах\*. Однако

---

\* Необходимо подчеркнуть наличие чрезмерного, по нашему мнению, увлечения ряда исследователей разработкой формальной стороны кинетической теории высокоэластичности без введения новых существенных физических предпосылок. Такие теории, страдая отмеченной нами односторонностью трактовки высокоэластичности, всегда содержат ряд произвольных допущений, необходимых для стройности математической части теории, которые, хотя и не влияя, по-видимому, слишком сильно на характер качественной картины высокоэластичности, тем не менее вызывают чувство неудовлетворенности.

знание свойств *отдельных* макромолекул еще не дает возможности судить о поведении *конденсированных систем*, в которых важную роль играют явления, обусловленные межмолекулярным взаимодействием. Именно с этим связано возникновение релаксационных явлений, определяющих возможность практической реализации гибкости цепи.

Следует также обратить внимание на то, что межмолекулярное взаимодействие может изменить и свойства самой цепи, тем более, что цепные макромолекулы обладают ярко выраженной способностью агрегации в более крупные структурные образования — пачки макромолекул.

Это обстоятельство имеет принципиальное значение, так как возникновение надмолекулярной структуры в эластомере, экспериментально доказанное в настоящее время, требует отказа от основного предположения статистической теории высокоэластичности — о хаотическом характере расположения макромолекул. Любопытно, что в последние годы сделаны попытки учета взаимной корреляции в расположении макромолекул<sup>60</sup>, но практически представления о надмолекулярной структуре высокоэластичных полимеров пока еще не заняли должного места в теории высокоэластичности.

Кроме того, совершенно не принималось во внимание *изменение* величины *самых барьеров* при деформации. Такое изменение обязательно должно иметь место в реальной высокоэластичной системе, так как потенциальные барьеры внутреннего вращения в молекулах определяются (в случае конденсированного состояния) не только внутримолекулярными силами взаимодействия, но и взаимодействием с атомными группами соседних макромолекул, изменяющимся при имеющих место в процессе деформации перегруппировках цепных макромолекул и их частей. Отказ от учета межмолекулярного взаимодействия не позволяет также понять переходы от высокоэластического состояния к стеклообразному и вязко-текучему.

Учет сил взаимодействия между макромолекулами сразу же приводит к необходимости затраты конечного времени на изменение конформации цепной макромолекулы. Длительность такого процесса зависит от природы сил взаимодействия, характера упорядоченности макромолекул и температуры.

Поэтому при понижении температуры, когда роль сил взаимодействия становится основной в процессе деформации, высокоэластичность исчезает и упругость полимеров приобретает знакомый всем характер упругости обычных твердых тел.

При повышении же температуры, когда роль сил взаимодействия в связи с большими значениями энергии теплового движения становится ничтожной, упругость полимерных тел (имеющих редкую сетчатую структуру) приближается к идеальной высокоэластичности в том виде, как она дается упрощенной кинетической теорией. Линейные же полимеры проявляют при этом столь заметную текучесть, что высокоэластическая деформация становится

много меньше необратимой (при достаточно большой длительности нагружения).

Таким образом, учет сил взаимодействия сразу же позволяет понять место высокоэластического состояния в ряду других состояний и дает пути для рассмотрения и изучения переходов от одного состояния к другому.

В пределах же самого высокоэластического состояния учет упомянутого времени перехода от одной конформации макромолекулы к другой приводит немедленно к возможности рассмотрения всего комплекса релаксационных явлений.

Действительно, если на развитие высокоэластической деформации требуется время, то ясно, что при малых временах воздействия развитие высокоэластической деформации невозможно и деформирующие силы уравниваются действием сил взаимодействия, т. е. упругость имеет обычный характер упругости застеклованного тела.

Таким образом, вследствие необходимости преодоления сил взаимодействия высокоэластическое тело может быть переведено в стеклообразное состояние путем увеличения скорости деформации. Переход от высокоэластической деформации к обычной упругой должен соответственно сопровождаться изменением зависимости свободной энергии от деформации \*. Если при медленных деформациях, имеющих высокоэластический характер, можно считать, что зависимость свободной энергии от деформации определяется в основном ее энтропийной составляющей, то при быстрых деформациях, имеющих чисто упругий характер, эта зависимость определяется главным образом энергетической составляющей свободной энергии.

Так, в зависимости от скорости деформации изменяется характер природы деформации полимерных тел. Это эффект огромного значения, совершенно недоступный пониманию при грубо упрощенном рассмотрении, в котором пренебрегают молекулярным взаимодействием.

Рассмотрев физические основы кинетической теории высокоэластичности, мы можем теперь перейти к конкретному рассмотрению релаксационных явлений при высокоэластической деформации.

## 1. МЕХАНИЧЕСКИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ <sup>61-69, 54</sup>

Зависимость высокоэластической деформации от времени наиболее ярко выступает, естественно, тогда, когда время воздействия сравнимо с временем релаксации системы. В связи с тем, что в случае полимерных тел, вследствие гибкости их макромолекул, прояв-

---

\* Напомним, что свободная энергия  $F$  складывается из двух составных частей — внутренней энергии  $U$  и произведения энтропии  $S$  на абсолютную температуру  $T$ :

$$F = U - TS$$

ляется целый комплекс релаксационных процессов, описываемый при помощи очень широкого набора времен релаксации, *при любых практически встречающихся временах воздействия наблюдаются релаксационные явления.*

Однако не все упомянутые процессы настолько значительны, чтобы вызывать *большие по величине* временные эффекты. Эти эффекты могут быть очень *длительными*, но *малыми* в отношении их влияния на величину деформации. В связи с этим релаксационные явления становятся тем внушительнее, чем ниже температура, так как при понижении температуры все времена релаксации увеличиваются, и поэтому часть времен, бывших ранее малыми, становится сравнимой с временем воздействия.

Однако при дальнейшем понижении температуры увеличение времен релаксации столь значительно, что время воздействия становится малым по сравнению с ними. Это означает, что релаксационные процессы с понижением температуры замедляются настолько, что практически не фиксируются. Однако в то время как при высоких температурах релаксация происходила в основной своей части так быстро, что развивающаяся деформация практически мгновенно достигала предельной величины, а остающейся релаксирующей частью можно было пренебречь, при низких температурах релаксация протекает настолько медленно, что высокоэластической деформацией можно пренебречь по сравнению с упругой, что соответствует стеклообразному состоянию.

Таким образом, релаксационные процессы практически не проявляются, т. е. не вызывают заметных временных изменений свойств полимера, как в области полностью развитого высокоэластического состояния, так и в области стеклообразного состояния. Максимальное же их проявление наблюдается в переходной области между этими состояниями.

Из изложенного также следует, что изучение релаксационных явлений можно производить двумя эквивалентными по существу методами. Во-первых, можно изменять в широких пределах *время воздействия*. При этом по мере его изменения проявляются релаксационные процессы различной скорости и таким образом анализируется весь набор времен релаксации. Во-вторых, можно варьировать *температуру* и этим изменять длительность всех релаксационных процессов так, чтобы значения всех времен релаксации последовательно оказывались сравнимыми с временем воздействия.

В первом методе время воздействия пробегает значения всех времен релаксации, а во втором методе все времена релаксации, изменяясь, проходят через значение времени воздействия. С точки зрения экспериментальной техники, второй метод проще, и именно поэтому он получил весьма широкое распространение.

Весьма существенным является вопрос о том, что зависит от температуры: скорость развития высокоэластической деформации или ее полная величина.

На основании представлений кинетической теории высокоэластичности следует ожидать, что полная величина высокоэластической деформации (при постоянном напряжении), определяемая гибкостью макромолекул, не должна зависеть от температуры так резко, как скорость ее развития\*.

Этот вывод теории полностью совпадает с экспериментальными данными, схематически представленными на рис. V.1. На этом

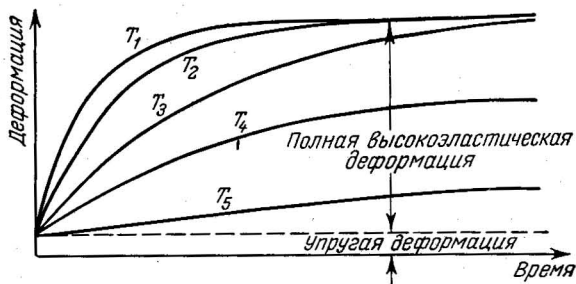


Рис. V.1. Зависимость деформации полимеров от времени при различных температурах ( $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5$ ) и постоянном напряжении (соотношение между упругой и высокоэластической деформациями резко увеличено в пользу первой).

рисунке представлена зависимость от времени величины высокоэластической деформации, развивающейся при различных температурах ( $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5$ ) под действием постоянного напряжения. Из рисунка видно, что чем выше температура, тем быстрее развивается высокоэластическая деформация, полное значение которой мало зависит от температуры.

Если те же данные представить в виде зависимости деформации от температуры при различных фиксированных временах ( $t_1 > t_2 > t_3$ ) воздействия постоянного напряжения, то получится семейство кривых, изображенное на рис. V.2.

Рис. V.2 позволяет отчетливо представить себе эквивалентность влияния длительности воздействия и температуры на высокоэластическую деформацию.

Действительно, одна и та же деформация, отмеченная горизонтальной пунктирной прямой  $AB$ , может быть получена либо при времени воздействия  $t_1$  и температуре  $T_A$ , либо при соответственных значениях  $t_2$  и  $T_B$ , либо, наконец, при значениях  $t_3$  и  $T_B$ .

\* Скорость развития деформации, определяемая временем релаксации, должна зависеть от температуры так же, как вязкость, т. е. экспоненциально. Величина же полной высокоэластической деформации (при постоянном напряжении) должна быть обратно пропорциональна абсолютной температуре.

Поскольку  $T_A < T_B < T_B$ , а  $t_1 > t_2 > t_3$ , то мы видим, что влияние увеличения времени воздействия может быть компенсировано понижением температуры. Этот вывод, являющийся одним из важнейших, прямо следует также из всех изложенных выше представлений о природе высокоэластической деформации и механизме релаксационных явлений в полимерах.

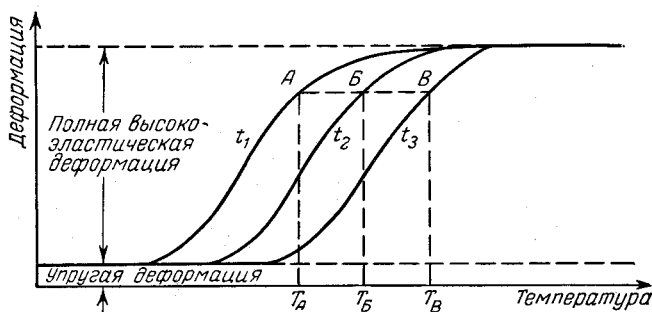


Рис. V.2. Зависимость деформации полимеров от температуры (термомеханическая кривая) при различных временах ( $t_1 > t_2 > t_3$ ) воздействия постоянного напряжения (соотношение упругой и высокоэластической деформаций не выдержано).

До сих пор мы рассматривали простейшее воздействие внешних сил, а именно случай постоянного напряжения. Однако со всех точек зрения очень важным случаем деформации является воздействие переменного напряжения. Поскольку всякий периодический процесс можно представить в виде суммы синусоидальных процессов различных частот, то естественно рассматривать именно синусоидальный процесс деформации.

В этом случае приложенное напряжение  $\sigma$  характеризуется двумя величинами — амплитудой  $\sigma_0$  и частотой  $\omega$  (или периодом  $T = 2\pi/\omega$ ).

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) = \sigma_0 \sin\left(2\pi \frac{t}{T}\right) \quad (1)$$

Вместо длительности воздействия в этом случае появляется аналогичная величина — период силы. Чем меньше период (т. е. чем выше частота), тем кратковременнее повторяющиеся воздействия силы, тем, следовательно, быстрее должна развиваться деформация в каждом периоде. Поэтому все рассмотренные выше зависимости деформации от длительности воздействия и температуры совершенно аналогичны зависимостям амплитуды деформации от периода (или частоты) силы и температуры.

На рис. V.3 схематически изображена зависимость амплитуды деформации от температуры при различных значениях частоты ( $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$ ). Полная аналогия с рис. V.2 совершенно очевидна.

Из рис. V.3 также ясно видно, что влияние повышения частоты силы на деформацию эквивалентно влиянию понижения температуры.

Таким образом, для оценки релаксационных свойств полимеров при периодической деформации чрезвычайно важно иметь либо частотные, либо температурные характеристики деформации, развивающейся при воздействии синусоидальных напряжений.

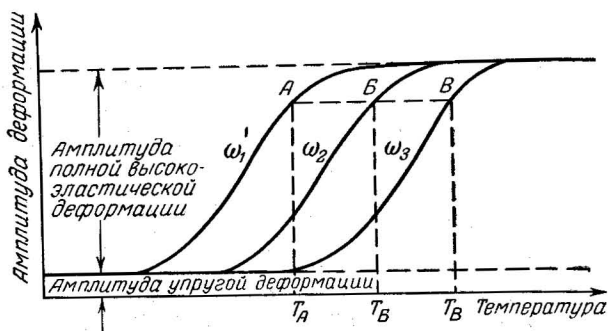


Рис. V.3. Зависимость амплитуды деформации полимеров от температуры при различных частотах ( $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$ ) синусоидального напряжения с постоянной амплитудой (соотношение упругой и высокоэластической деформации не выдержано).

Следует иметь в виду, что зависимость деформации от частоты имеет серьезное практическое значение. Дело в том, что у каучуков при переходе от статических воздействий к обычным динамическим, т. е. от частот, близких к нулю, к частотам порядка 100—1000 циклов в минуту, происходит смещение значений деформации, соответствующее понижению температуры на 20—40° С. Это значит, что резина, обладавшая при статических воздействиях высокоэластичностью до -50° С, в случае динамических воздействий может оказаться твердой и хрупкой уже при -20° С.

Таким образом, оценка морозостойкости резиновых деталей, при работе которых существенно наличие высокоэластических свойств, может оказаться совершенно ошибочной, если не учитывается влияние динамического режима работы детали на высокоэластичность. Особенно опасно некритическое использование результатов статических испытаний (коэффициент морозостойкости и т. п.) для оценки морозостойкости деталей, работающих в условиях быстрой деформации.

То же самое относится и к оценке теплостойкости пластмасс. Если пластмасса при нагревании переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое (например, поливинилхлорид, поли-



стирол, поливинилацетат и др.), то при динамических условиях работы деталь оказывается более теплостойкой, чем при статических, как это легко понять из рис. V.2 или из рис. V.3\*.

Другим очень важным следствием из вышеизложенного является зависимость модуля упругости от частоты силы или деформации. Действительно, чем меньше деформация, соответствующая данному напряжению, тем выше модуль упругости. Поскольку при повышении частоты деформация уменьшается, то, следовательно, модуль упругости при этом возрастает.

Поэтому нельзя оценивать высокоэластичность полимерных деталей, работающих при различных динамических режимах, по их высокоэластическим свойствам, определенным в статических или почти статических испытаниях (разрывные машины, эластомер Шора и т. п.). Совершенно очевидно, например, что оценку механических свойств резины, предназначенной для работы в шлангах, лентах транспортеров, ремнях, автошинах и, наконец, в авиационных, нельзя производить одним и тем же методом, а необходимо для каждого из этих изделий произвести испытания на частоте, соответствующей их режиму работы. Иначе может случиться, что хорошая эластичная в шлангах резина окажется малоприменимой (вследствие жесткости) для авиационных.

Таким образом, только с учетом частотной зависимости деформации можно построить правильную методику механических испытаний резины. Игнорирование этой зависимости не раз приводило к грубым ошибкам.

Мы кратко разобрали влияние релаксационных явлений на оценку морозостойкости и теплостойкости полимеров, а также на оценку некоторых механических свойств этих материалов. Однако этим не исчерпывается практическое значение этого комплекса явлений. Следует иметь в виду, что они определяют также и такие технологические процессы, как формование изделий из пластмасс, закрепление крутки текстильных нитей, изменение размеров полимерных пленок (например, киноплёнки, пленочных покрытий) с течением времени и многие другие.

Все это вместе взятое заставляет еще раз подчеркнуть, что для полного и разумного использования возможностей полимерных материалов необходимо отчетливо понимать характер релаксационных процессов и знать их характеристики для конкретных материалов. Одним из лучших методов такой характеристики является задание зависимости деформации от частоты изменения напряжения и температуры.

Перейдем теперь к более детальному анализу процесса деформации под действием синусоидально изменяющегося напряжения с постоянной амплитудой.

---

\* Мы не останавливаемся здесь более подробно на этих очень важных вопросах, так как их полное рассмотрение завело бы нас слишком далеко.

Прежде всего рассмотрим характер зависимости деформации от времени при таком воздействии. Начальные циклы деформации вследствие релаксационных явлений (влияние *перехода* от покоя к динамическому режиму деформации) не совпадают друг с другом. Однако последовательность циклов деформации имеет такой характер, что (при увеличении их числа) зависимость деформации от

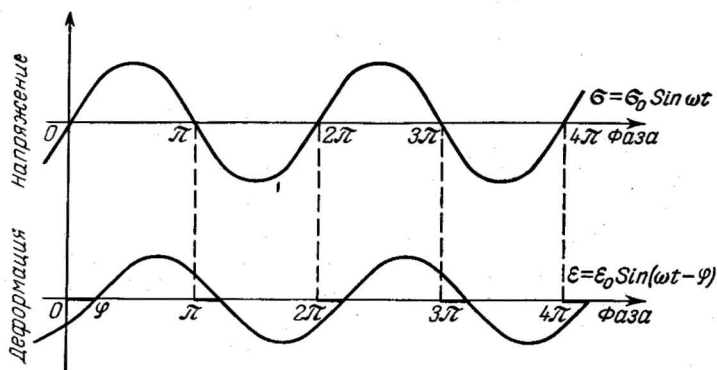


Рис. V.4. Сдвиг фаз между напряжением и деформацией.

времени в каждом цикле приближается к некоторой предельной зависимости. Эта предельная зависимость, соответствующая установившемуся режиму деформации, имеет ряд характерных особенностей. Обычно процесс установления заканчивается практически быстро, и поэтому установившийся процесс деформации доступен для исследования. В дальнейшем мы будем рассматривать только такие установившиеся динамические деформации.

В случае синусоидального напряжения (с постоянной не слишком большой амплитудой) деформация также имеет синусоидальный характер, причем частоты колебаний напряжения  $\sigma$  и деформации  $\varepsilon$  совпадают. При этом оказывается, что амплитуда деформации  $\varepsilon_0$ , а также ее фаза зависят от частоты:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 \sin \omega t \\ \varepsilon &= \varepsilon_0 \sin (\omega t - \varphi) \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\varepsilon_0$  и  $\varphi$  (разность фаз между напряжением и деформацией) — функции от частоты.

Возникновение разности фаз между напряжением и деформацией обусловлено релаксационными явлениями, вызывающими запаздывание изменений деформации по сравнению с соответствующими изменениями напряжения. Вследствие этого запаздывания синусоида деформации сдвинута относительно синусоиды напряжения на угол  $\varphi$ , как это показано на рис. V.4.

Отставание деформации от напряжения приводит к возникновению гистерезисных явлений, которые были подробно рассмотрены в очерке III\*.

Вследствие возникновения разности фаз между напряжением и деформацией при каждом цикле деформации необратимо затрачивается работа, характеризующаяся на графике (напряжение —

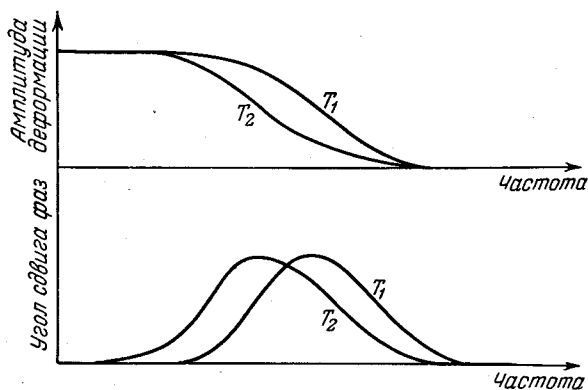


Рис. V.5. Частотные зависимости амплитуды деформации и угла сдвига фаз между деформацией и напряжением при различных температурах ( $T_1 > T_2$ ).

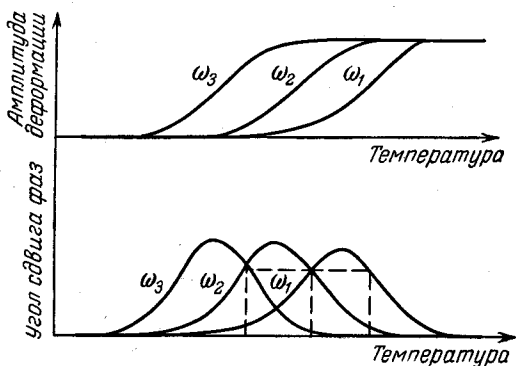
деформация) площадью гистерезисной петли. Поскольку сдвиг фаз зависит от частоты процесса деформации, то площадь петли, а следовательно, и работа также зависят от частоты. Отсюда непосредственно вытекает зависимость количества выделяющейся в деформируемом образце теплоты от частоты деформации, так как вся необратимо затраченная работа превращается в теплоту.

Экспериментальные и теоретические исследования частотной зависимости угла сдвига фаз показывают<sup>70</sup>, что напряжение и деформация *совпадают по фазе* как в стеклообразном, так и в полностью развитом высокоэластическом состоянии, но *в области температур, лежащей между этими состояниями, происходит сдвиг фаз*.

Таким образом, в случае чисто упругих деформаций, когда релаксационные процессы отсутствуют вследствие их замедленности, а также в случае, когда релаксационные процессы протекают очень быстро и высокоэластическая деформация развивается практически мгновенно, сдвига фаз между напряжением и деформацией нет. Это значит, что величина сдвига фаз проходит через *максимум*

\* Аналогичные явления наблюдаются при задании не напряжений, а деформаций, в этом случае также наблюдается несовпадение по фазе напряжений и деформаций.

в переходной области, в которой наиболее ярко проявляются *релаксационные процессы*. Можно поэтому сказать, что сдвиг фаз имеет место тогда, когда период деформации сравним по величине со временем релаксации системы. Заметим, что наличие набора времен релаксации приводит к наложению сдвигов фаз, вызываемых различными релаксационными процессами. В результате этого



**Рис. V.6.** Температурные зависимости амплитуды деформации и угла сдвига фаз между деформацией и напряжением при различных частотах ( $\omega_1 > \omega_2 > \omega_3$ ).

наложения получается один весьма пологий максимум сдвига фаз, охватывающий значительный интервал температур. Общий характер частотных зависимостей показан на рис. V.5.

Поскольку максимум сдвига фаз соответствует выполнению определенного соотношения между периодом деформации и временем релаксации, то ясно, что если изменять температуру, сохраняя при этом частоту деформации, то изменение при этом времен релаксации вызывает изменение угла сдвига фаз. Следовательно, угол сдвига фаз зависит не только от частоты, но и от температуры, причем *повышение температуры и понижение частоты производят одинаковый эффект*, что схематически представлено на рис. V.6.

Выяснив характер зависимости угла сдвига фаз от частоты и температуры, можно теперь вернуться к рассмотрению теплообразования.

В случае, когда напряжение и деформация изменяются в фазе, работа за цикл равна нулю, так как гистерезис отсутствует и работа, затраченная на деформирование, равна работе, возвращенной при восстановлении формы.

В случае же, когда деформация сдвинута по фазе относительно напряжения, возникают гистерезисные потери (или, как их иногда называют, механические потери), величина которых зависит как от величин напряжения и деформации, так и от значения угла сдвига фаз между ними.

Действительно, для необратимо затраченной за один цикл плотности работы  $W$  \* мы имеем известное соотношение

$$W = \int_{-\varepsilon_0}^{\varepsilon_0} \sigma d\varepsilon + \int_{\varepsilon_0}^{-\varepsilon_0} \sigma d\varepsilon = \oint \sigma d\varepsilon \quad (3)$$

где первый интеграл соответствует плотности работы деформирования при возрастании деформации  $\varepsilon$ , а второй интеграл соответствует плотности работы при убывании деформации от значения  $\varepsilon_0$  до  $-\varepsilon_0$ .

Пользуясь формулами (2) для величин  $\sigma$  и  $\varepsilon$ , а также соотношениями

$$d\varepsilon = \varepsilon_0 \omega \cos(\omega t - \varphi) dt; \quad \omega t_1 - \varphi = -\frac{\pi}{2}$$

находим:

$$W = \int_{t_1}^{t_1+T} \sigma_0 \sin \omega t \cdot \varepsilon_0 \omega \cos(\omega t - \varphi) dt = \sigma_0 \varepsilon_0 \omega \int_{t_1}^{t_1+T} \sin \omega t \cos(\omega t - \varphi) dt \quad (4)$$

Пользуясь известными соотношениями

$$\cos(\omega t - \varphi) = \cos \omega t \cos \varphi + \sin \omega t \sin \varphi \quad (5)$$

$$\left. \begin{aligned} & \int_{t_1}^{t_1+T} \sin \omega t \cos \omega t dt = 0 \\ & \int_{t_1}^{t_1+T} \sin^2 \omega t dt = \frac{1}{2} \int_{t_1}^{t_1+T} (1 - \cos 2\omega t) dt = \frac{\pi}{\omega} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

находим:

$$W = \pi \sigma_0 \varepsilon_0 \sin \varphi \quad (7)$$

\* Величина  $W = \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \sigma d\varepsilon$  дает работу при деформировании от значения деформации  $\varepsilon_1$  до значения  $\varepsilon_2$ , отнесенную к единице объема образца. Поэтому она получила название плотности работы. Действительно, например, для случая растяжения  $\sigma = F/S_0$  (где  $F$  — сила, а  $S_0$  — начальная площадь поперечного сечения), а  $\varepsilon = \frac{dl}{l_0}$  (где  $dl$  — удлинение, а  $l_0$  — исходная длина)

находим:

$$W = \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \sigma d\varepsilon = \int_{l_1}^{l_2} \frac{F dl}{S_0 l_0} = \frac{1}{v} \int_{l_1}^{l_2} F dl$$

т. е. действительно  $W$  равна отношению полной работы  $\int_{l_1}^{l_2} F dl$  к объему образца  $v = S_0 l_0$ .

Выражение (7) показывает, что величина  $W$ , равная количеству теплоты, образующейся в единице объема образца за один цикл, зависит от трех величин:  $\sigma_0$ ,  $\epsilon_0$  и  $\sin \varphi$ . Поскольку по условию  $\sigma_0 = \text{const}$  (постоянная амплитуда напряжения), то очевидно, что эффект теплообразования должен зависеть от частоты и температуры так же, как от них зависит произведение величин  $\epsilon_0$  и  $\sin \varphi$ .

Поскольку мы уже знаем эти зависимости для них порознь (см. рис. V.5 и V.6), то теперь легко оценить влияние частоты и температуры на теплообразование, т. е. на величину гистерезисных (или механических) потерь.

Совершенно очевидно, что в стеклообразном состоянии потери малы, так как малы как амплитуда деформации, так и угол сдвига фаз. В развитом высокоэластическом состоянии потери также малы, так как, несмотря на большие значения деформации, угол сдвига фаз крайне незначителен.

Следовательно, механические потери, рассчитанные на один цикл, проходят через *максимум* в переходной области между стеклообразным и развитым высокоэластическим состоянием, в которой деформации уже не малы, а угол сдвига фаз также будет значителен\*.

Таким образом, как частотная, так и температурная зависимости механических потерь, рассчитанных на один цикл, проходят через максимум, лежащий соответственно в области частот или температур, промежуточной между частотами или температурами, соответствующими стеклообразному и высокоэластическому состояниям.

Это значит, что площадь соответствующей гистерезисной петли мала как при низких, так и при высоких частотах деформации (проводимой при постоянной температуре), а также как при низких, так и при высоких температурах (если деформация производится на постоянной частоте). Однако *площадь петли проходит через максимум* при промежуточных частотах или при промежуточных температурах.

Чтобы перейти от потерь за один цикл к потерям в единицу времени, необходимо помножить их на число циклов в единицу времени, т. е. на  $1/T = \omega/2\pi$ . Из уравнения (7) находим:

$$\frac{W}{T} = \frac{\omega \sigma_0 \epsilon_0}{2} \sin \varphi \quad (8)$$

Выражение (8) показывает, что температурная зависимость механических потерь в единицу времени (при  $\omega = \text{const}$ ) проходит

---

\* Легко понять, что максимум потерь за один цикл и максимум угла сдвига фаз не совпадают, так как максимум произведения величин  $\epsilon_0$  и  $\sin \varphi$  должен лежать ближе к высокоэластическому состоянию, чем максимум  $\varphi$ .

через максимум при той же температуре, что и температурная зависимость механических потерь за один цикл. Однако частотные зависимости величин  $W/T$  и  $W$  существенно отличаются друг от друга. В то время как вторая имеет максимум, первая может его не иметь, если только величина  $\epsilon_0 \sin \varphi$  убывает с ростом частоты медленнее, чем  $1/\omega$ . Тогда с повышением частоты деформации интенсивность теплообразования (т. е. выделение теплоты в единицу времени) становится все более и более значительной (при постоянной температуре).

В заключение этого раздела заметим, что все эти соотношения можно легко себе представить с помощью механической модели. Действительно, с одной стороны, упругая пружина ничтожной массы, подчиняющаяся закону Гука, не обладает разностью фаз между силой и смещением. С другой стороны, шарик в вязкой жидкости, подчиняющийся закону Стокса, всегда имеет разность фаз в  $\pi/2$  между силой и смещением. Это следует из пропорциональности между силой и скоростью смещения шарика; если сила изменяется по синусоидальному закону, то скорость смещения следует тому же закону, а само смещение будет косинусоидальной функцией, так как его производная должна давать скорость смещения. Следовательно, разность фаз между силой и смещением равна  $\pi/2$ , так как  $-\cos \omega t = \sin(\omega t - \pi/2)$ .

Поэтому в системе, состоящей из параллельно соединенных пружины и вязкого элемента, можно получить любой угол сдвига фаз, если соответственно подобрать жесткость пружины и вязкость жидкости. Однако такая система не способна быть упругой при очень высокой частоте или низкой температуре. Поэтому для полной аналогии следует добавить еще одну пружину, присоединенную так, как это показано на рис. V.7\*.

Использование этой модели<sup>63</sup>, с одной стороны, позволяет легко представить себе основные закономерности, изложенные в этом очерке, с другой стороны, показывает, что поведение полимеров таково, как если бы в них имелись вязкие и упругие элементы. Именно это и привело к обозначению такой группы тел, как вязкоупругих.

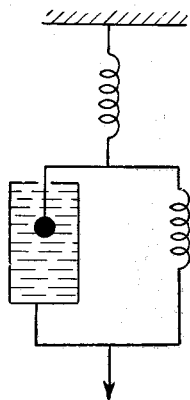


Рис. V.7. Механическая модель, имитирующая важнейшие релаксационные свойства полимерных тел.

\* Полученная таким образом модель является простейшим механическим образом, имитирующим релаксационные свойства полимерных тел. Оказывается, однако, возможным (путем рассмотрения основных свойств цепных макромолекул) прийти к определенной, более сложной механической модели полимера, имеющей глубокий физический смысл и позволяющей рассчитывать весь комплекс релаксационных явлений в полимерах<sup>69</sup>.

Изменение поляризации полярных диэлектриков при изменении напряженности внешнего электрического поля чрезвычайно напоминает изменения деформации полимеров при изменении внешних механических напряжений.

Это сходство обусловлено общим характером развития деформации полимеров и поляризации диэлектриков.

Подобно тому как высокоэластическая деформация возникает вследствие процессов ориентации отдельных участков гибких цепных макромолекул, вызванных действием механических сил, так и поляризация полярных диэлектриков возникает вследствие процессов ориентации полярных групп в макромолекулах, вызванных действием электрических сил.

Оба процесса ориентации тормозятся силами взаимодействия между молекулами (т. е. вязкостью среды), вследствие чего они требуют для своего осуществления конечного времени. Поэтому скорость поляризации, так же как и скорость деформации, значительно зависит от температуры и частоты внешнего силового поля (соответственно электрического или механического).

Наконец, процессы дезориентации в обоих случаях обусловлены тепловым движением и поэтому также имеют сходный характер.

Все это вместе взятое приводит к возникновению релаксационного комплекса электрических свойств полярных диэлектриков вообще и полярных полимеров в частности.

Этот комплекс диэлектрических релаксационных явлений чрезвычайно похож на комплекс механических релаксационных явлений, и поэтому мы не будем его рассматривать подробнее.

Чрезвычайно интересно, что диэлектрические свойства полимеров очень близки к диэлектрическим свойствам низкомолекулярных жидкостей того же состава и строения, хотя и имеют определенные особенности<sup>66, 56</sup>.

Таким образом, здесь проявляется еще раз общая закономерность, состоящая в том, что свойства, определяемые малыми участками цепных макромолекул, не различаются у полимеров и соответствующих им мономерных жидкостей; закономерность, которую мы видели на примерах химической реакционной способности и сольватации.

Это позволяет предвидеть, что если диэлектрические свойства гидрированного мономера хороши, то и полимер будет также хорошим диэлектриком.

Действительно, низкомолекулярные парафины и полиэтилен одинаково хороши по своим диэлектрическим свойствам, но по механическим свойствам полиэтилен гораздо удобнее, чем парафины, и это дает ему огромное преимущество для использования в электропромышленности.



Высокоэластическое состояние полимеров возникает всегда, когда цепные макромолекулы и их агрегаты достаточно гибки и быстро изменяют свою форму при воздействии сил. Эти изменения формы цепных макромолекул связаны с изменением как энтропии, так и внутренней энергии полимера. Взаимодействие между макромолекулами замедляет их перемещения и изменение формы. Поэтому возникают релаксационные явления, и деформации зависят не только от величины напряжения, но и от времени. Это, в частности, приводит к появлению гистерезисных потерь и сдвигу фаз между деформацией и напряжением.

В отношении же других физических свойств (диэлектрическая постоянная и угол диэлектрических потерь, сжимаемость, коэффициент теплового расширения и т. п.) полимеры в высокоэластическом состоянии близки к обычным низкомолекулярным жидкостям.

ВЯЗКО-ТЕКУЧЕЕ СОСТОЯНИЕ  
ПОЛИМЕРОВ1. ИСТИННОЕ И КАЖУЩЕЕСЯ ТЕЧЕНИЕ  
ПОЛИМЕРОВ

**В** вязко-текучем состоянии полимеров под воздействием внешних сил развивается *необратимая деформация*, т. е. истинное течение.

Значение этого состояния полимеров очень велико. Формование изделий из многих пластических масс происходит при помощи процесса течения, на что указывает само название этой группы материалов. Вальцевание каучука также является процессом, приводящим каучук к вязко-текучему состоянию и использующим это состояние для смешения каучука с ингредиентами.

При формовании искусственных волокон способность к течению может быть также использована не только для получения волокон, но и для улучшения комплекса их механических свойств.

Таким образом, процесс формования полимеров должен осуществляться путем перевода полимера в вязко-текучее состояние\*.

Все это требует ясного понимания закономерностей вязкого течения полимеров. К сожалению, эти закономерности с трудом поддаются исследованию вследствие чрезвычайной замедленности процессов течения полимеров при обычных условиях, а также вследствие маскирования процесса истинного течения медленными релаксационными процессами развития высокоэластической деформации. Именно поэтому множество работ по текучести полимеров выполнено ошибочно, и лишь в 1949 г. появились первые работы, в которых исследуется вязкое течение полимеров в чистом виде<sup>71</sup>.

Практика давно установила, что текучесть полимеров (пластичность) тем выше, чем ниже степень полимеризации, чем выше температура и чем больше введено в полимер низкомолекулярного вещества (пластификатора). Эти практические наблюдения имеют совершенно ясный смысл с точки зрения развитых в предыдущих очерках представлений. Текучесть полимеров тем выше, чем меньше

---

\* Заметим, что перевод в вязко-текучее состояние может быть осуществлен как нагреванием, так и введением в полимер низкомолекулярных веществ вплоть до растворения.

роль сил взаимодействия, т. е. чем ниже вязкость. В случае полимеров вязкость убывает по мере понижения степени полимеризации, повышения температуры и разбавления больших цепных макромолекул малыми молекулами. Таким образом, теоретические представления находятся в хорошем согласии с практически установленными закономерностями.

Чрезвычайно широко распространенным заблуждением является рассмотрение полной деформации, остающейся к некоторому моменту времени после прекращения действия внешних сил, как истинно остаточной, т. е. необратимой деформации.

Между тем, как упоминалось выше, высокоэластическая деформация может изменяться настолько медленно, что спустя длительное время после освобождения деформированного тела от действия сил все еще будет сохраняться заметная деформация высокоэластического характера.

В случае полимеров, обладающих, как правило, очень широким набором времен релаксации, всегда имеются столь медленные процессы высокоэластического происхождения, что разделить истинно необратимую деформацию и запаздывающую высокоэластическую деформацию часто чрезвычайно затруднительно.

В связи с этим часто исследуют величину ползучести \* материалов, т. е. величину *кажущейся* остаточной деформации, являющейся суммой истинно необратимой и высокоэластической деформаций. Следует, однако, иметь в виду, что эта величина существенно зависит от температуры, при которой находился материал после деформации, возможности набухания, длительности отдыха (т. е. продолжительности времени, прошедшего между моментом окончания внешних силовых воздействий и моментом измерения) и т. п. Чем выше температура, тем быстрее протекают релаксационные процессы и тем меньше остается высокоэластической деформации в суммарной кажущейся остаточной деформации. Тот же эффект получается при набухании или увеличении продолжительности отдыха.

Поэтому такая характеристика, как ползучесть, имеет только эмпирическое значение и может применяться лишь для оценки кажущейся остаточной деформации в условиях конкретного временного и температурного режима и заданной среды.

Так, например, если взять полоску резины, растянуть и затем через некоторое время освободить, то длина этой полоски после быстрого сокращения все же будет несколько больше исходной. Однако это удлинение может не иметь никакого отношения к истинной текучести. Если такую полоску нагреть, то она может полностью вернуться к исходным размерам. Наоборот, если подвергать ее растяжению длительное время, то кажущаяся текучесть увеличивается. Очевидно, что все эти и подобные им явления связаны с медленными релаксационными явлениями.

---

\* Ползучесть иногда называют английским термином «крип».

Эффект задержки высокоэластической деформации особенно ярко выражен у полярных полимеров, например у эфиров целлюлозы, полярных производных полимеров винилового ряда (поливиниловый спирт и т. п.), а также у полимеров, содержащих большие боковые группы (полистирол). В этих случаях кажущаяся остаточная деформация очень часто практически *целиком* является задержанной высокоэластической деформацией (в особенности, если деформация производилась при более высокой температуре, чем отдых) <sup>65</sup>.

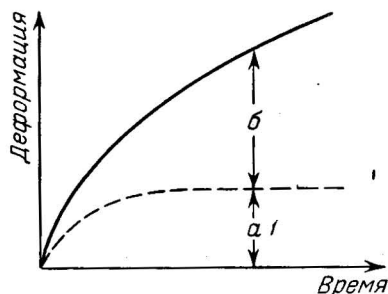


Рис. VI.1. Установление стационарного процесса течения полимера при постоянном механическом напряжении:

*а* — высокоэластическая деформация;  
*б* — необратимая деформация.

Сформованные таким образом детали достаточно легко теряют свою форму при нагреве, набухании или просто с течением времени, что часто приводит к их полной негодности. Совершенно ясно, что устойчивость формы появится лишь тогда, когда деформация материала при формовании будет истинно остаточной, т. е. когда формование проводится с помощью процесса течения полимера.

Поэтому умение различить необратимый и высокоэластический процессы деформации является необходимым.

Разделение этих двух процессов возможно двумя методами. Если добиться того, чтобы процесс деформации стал стационарным, т. е. чтобы он не изменялся с течением времени, то можно надеяться, что наступил процесс необратимого течения. Так, например, изменение деформации образца под действием постоянного напряжения сначала имеет нестационарный характер, проявляющийся в кривизне графика зависимости деформации от времени (рис. VI.1), а затем становится стационарным, т. е. скорость деформации перестает зависеть от времени (прямолинейный участок кривой на рис. VI.1). При этом установление стационарности соответствует окончанию релаксационных процессов развития высокоэластической деформации, которая в дальнейшем процессе уже не изменяется. Следовательно, возрастание деформации в стационарной области обусловлено только истинно необратимым изменением формы вследствие течения.

Другим примером может служить изменение деформации со временем после прекращения действия сил. В этом случае график этой зависимости также имеет два участка (см. рис. VI.2) — криволинейный (неравновесные состояния) и прямолинейный (равновесное состояние). Прекращение изменения деформации указывает на прекращение релаксационных процессов снятия высокоэластиче-

ской деформации, и можно надеяться, что оставшаяся деформация имеет необратимый характер.

Однако такой метод оценки течения страдает чрезвычайно серьезным недостатком. Экспериментатор на основании таких исследований никогда не может с уверенностью сказать, что он имеет дело с действительно стационарным процессом или с действительно равновесным состоянием. Всегда могут остаться столь медленные при данных условиях релаксационные процессы, что они просто незаметны на приведенных графиках (рис. VI.1 и VI.2). Тем не менее этими процессами нельзя пренебрегать, так как с течением времени или при повышении температуры, набухании и т. п. они могут развиться настолько далеко, что окажутся главной частью всего принятого за истинное течение процесса.

Поэтому разделение этих двух процессов необходимо вести другим методом, позволяющим оценивать структуру материала.

Если известна структура материала, то всегда можно определить, является ли наблюдаемое изменение формы обратимым или необратимым. Если структура материала в исходном и данном состояниях одинакова, а форма тела различна, то наблюдающаяся деформация имеет необратимый характер.

Поскольку структуры тождественны, то материалы ничем, кроме внешней формы тела, друг от друга не отличаются. Поэтому процессы деформации, имевшие место во время перехода тела от исходного состояния к данному, не могут вызывать никаких дальнейших изменений в расположении молекул.

Поэтому единственным строгим доказательством того, что тело подвергалось процессу истинного течения, является приведение его структуры к исходной и обнаружение после этого наличия необратимой деформации.

Определение структурных изменений, т. е. изменений расположения макромолекул, а также их агрегатов, может производиться различными способами. В случае прозрачных изотропных полимеров для этой цели иногда удобно пользоваться оптическими методами, например, оценивать наличие или отсутствие анизотропии измерением двойного лучепреломления.

Таким образом, чтобы определить величину истинной остаточной деформации, необходимо ускорить процесс снятия высокоэластической деформации и добиться полного восстановления исход-

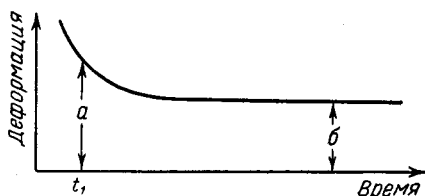


Рис. VI.2. Установление равновесия в освобожденном от внешних механических напряжений образце полимера:

$a$  — кажущаяся остаточная деформация в момент времени  $t_1$ ;  $b$  — необратимая (истинная остаточная) деформация.

ной структуры. Это ускорение можно вызвать нагревом и набуханием, соблюдая при этом осторожность, чтобы не внести этими процессами дополнительных необратимых изменений.

## 2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Рассмотрим теперь особенности процесса течения полимеров. При течении простой (низкомолекулярной) жидкости происходят обусловленные тепловым движением перебросы молекул. Эти перебросы, возможные только вследствие недостаточно плотной упаковки молекул, требуют определенной энергии активации для преодоления взаимодействий с окружающими молекулами. При отсутствии внешних сил перебросы в разных направлениях равновероятны и течение не наблюдается. В случае же наличия внешних сил вероятности перебросов в различных направлениях становятся неравными и возникает избыток движений в направлении действия силового поля, проявляющийся в виде макроскопического течения вязкой жидкости.

Как показывают исследования многих низкомолекулярных жидкостей, существует<sup>52</sup> определенная связь между теплотой испарения жидкостей ( $H_{\text{исп.}}$ ) и теплотой активации вязкого течения ( $H_{\text{акт.}}$ )

$$H_{\text{исп.}} \approx 4 H_{\text{акт.}} \quad (1)$$

Это соотношение, будучи применено к полимерам, приводит немедленно к необходимости признания гибкости цепных макромолекул, а также особого характера движения макромолекул в потоке путем, в известной степени, независимых перемещений их отдельных частей.

Действительно, если определить теплоты испарения и теплоты активации вязкого течения членов полимергомологического ряда (начиная с первых членов ряда), то они должны быть связаны друг с другом согласно соотношению (1) и увеличиваться пропорционально степени полимеризации. Однако опыт показывает, что это имеет место лишь для самых первых членов ряда, а затем теплота активации вязкого течения возрастает медленнее, чем  $1/4$  теплоты испарения, и в конце концов достигает некоторого предела (рис. VI.3).

Таким образом, у достаточно высокомолекулярных полимеров теплота активации вязкого течения *не зависит* от степени полимеризации, что указывает на независимость элементарного акта переброса в процессе течения от длины цепной макромолекулы. Это можно понять, лишь предположив гибкость макромолекул и сделав отсюда вывод о том, что в элементарном акте переброса участвует только часть макромолекулы. Таким образом, перемещение всей цепи осуществляется в результате многократных перебросов всех ее участков.

Такое представление позволяет определить сегмент макромолекулы (т. е. оценить ее гибкость) по величине теплоты активации вязкого течения. Предполагая, что соотношение (1) верно для эквивалентных малых молекул — сегментов, мы можем определить степень полимеризации сегмента  $n_c$  как таковую, при которой  $1/4$  теплоты испарения равна предельному для полимеров значению теплоты активации вязкого течения.

При помощи пунктирных линий на рис. VI.3 показано, как найти эту величину сегмента  $n_c$ . В случае линейных насыщенных углеводородов размер сегмента, определенного таким образом, оказался равным 20—25 углеродным атомам главной цепи<sup>50-52</sup>.

Хотя течение полимера осуществляется перемещениями отдельных частей гибких макромолекул, размер которых не зависит от полной длины макромолекулы, тем не менее вязкость полимерных тел весьма резко зависит от степени полимеризации. Эта зависимость обусловлена тем, что для перемещения большой молекулы необходимо, чтобы в результате относительно независимых перемещений ее сегментов произошло перемещение центра тяжести всей макромолекулы.

Очевидно, что чем больше сегментов в макромолекуле, т. е. чем выше степень полимеризации, тем в большей степени происходит взаимная компенсация случайных перемещений различных участков макромолекул и тем меньше, следовательно, смещение центра тяжести цепной макромолекулы в целом. Поэтому вязкость полимера очень сильно возрастает с длиной макромолекулы, что делает чрезвычайно затруднительным обнаружение процесса истинного течения.

Кроме того, вязкость существенно зависит от надмолекулярной структуры текущего полимера, существование которой уже не вызывает сомнений.

Детальные экспериментальные и теоретические исследования, выполненные в последнее время, показали, что зависимость вязкости текучих полимеров от молекулярного веса выражается следующим весьма общим законом<sup>72, 73</sup>:

$$\eta = KM^{3.4} \quad (2)$$

где  $K$  — константа.

Этот закон справедлив практически для всех исследованных к настоящему времени полимеров (например, полипропилена, полиизобутилена, поливинилацетата, полистирола и т. д.), если

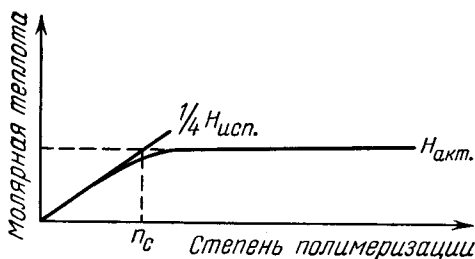


Рис. VI.3. Зависимость теплоты активации вязкого течения ( $H_{\text{акт.}}$ ) полимеров от степени полимеризации.  $H_{\text{исп.}}$  — теплота испарения.

молекулярный вес полимера больше некоторого критического значения, типичного для каждого гомологического ряда. Следует заметить, что это соотношение было получено при изучении течения полимеров при сдвиге. Именно этим методом выполнено абсолютное большинство работ по вязкости полимерных систем. Однако поведение полимера при сдвиге и при растяжении может быть существенно различным. Поэтому огромный теоретический и практический интерес представляют также исследования необратимых деформаций при растяжении полимеров. Первая наиболее детальная и методически строго выполненная работа в этой области была посвящена исследованию вязкости полиизобутиленов<sup>71</sup> с молекулярными весами до  $5 \cdot 10^6$ , что особенно интересно еще и потому, что полиизобутилен обладает прекрасно развитыми высокоэластическими свойствами, и поэтому процессы течения у этого полимера всегда сопровождаются весьма значительными релаксационными эффектами.

Весьма тщательные исследования величин остаточных деформаций (контролируемых восстановлением исходной изотропной структуры полиизобутилена) показали, что между напряжением  $\sigma$  и истинной остаточной деформацией растяжения  $\hat{\epsilon}$  существует следующее соотношение:

$$\sigma = \eta_n \frac{1}{l_0} \cdot \frac{d\hat{l}}{dt} = \eta_n \frac{d\hat{\epsilon}}{dt} \quad (3)$$

где  $\eta_n$  — постоянная, зависящая от температуры и молекулярного веса полиизобутилена, а  $\hat{\epsilon} = \frac{\hat{l} - l_0}{l_0}$  ( $\Delta\hat{l} = \hat{l} - l_0$  — истинное остаточное удлинение,  $l_0$  — начальная длина образца) \*.

Соотношение (3) отличается от закона вязкости Ньютона, который применительно к одноосному течению может быть записан в следующем виде:

$$\sigma = \eta \frac{1}{l} \cdot \frac{d\hat{l}}{dt} = \eta \frac{d\hat{\epsilon}}{dt} \quad (4)$$

где  $\eta$  — коэффициент вязкости, а  $\hat{\epsilon} = \ln \frac{\hat{l}}{l_0}$  ( $\hat{l}$  — истинная равновесная длина в момент времени  $t$ ;  $\hat{l} = l_0 + \Delta\hat{l}$ ).

Сравнение закономерностей (3) и (4) приводит к выводу, что

$$\eta = \eta_n \frac{\hat{l}}{l_0} \quad (5)$$

Соотношение (5) показывает, что при попытке рассмотрения течения полимера при растяжении как ньютоновского течения

\* Интересно отметить, что вязкость, определенная методом растяжения, в полном соответствии с теорией равна утроенному значению наибольшей ньютоновской вязкости, измеренной в сдвиговом течении<sup>74</sup>.



необходимо считать коэффициент вязкости  $\eta$  возрастающим по мере развития вязкого течения полимера, характеризуемого значением  $\dot{\lambda}$ .

Таким образом, с этой точки зрения полимер в процессе растяжения становится все более и более вязким. Это повышение вязкости связано, несомненно, с некоторым выпрямлением цепных макромолекул в процессе деформирования. Такое выпрямление должно иметь своим следствием увеличение эффективной жесткости макромолекул, а следовательно, возрастание величины сегмента и вязкости\*. Поэтому ориентация и значительное выпрямление макромолекул полимера в процессе течения должны приводить к подавлению и даже прекращению текучести, а также и высокоэластичности, т. е. к застеклованию полимера.

Такое застеклование, проявляющееся в том, что подвергнутый вязкому течению материал становится жестким и сохраняет длительно эту жесткость (вследствие большой эффективной жесткости выпрямленных макромолекул), можно назвать *механическим застеклованием полимеров*.

Эффекты механического застеклования наиболее заметны на полимерах, уже от природы обладающих достаточно жесткими молекулами. Поэтому особенно легко механически застекловать целлюлозные волокна, в то время как каучукоподобные полимеры механически застекловать очень трудно.

Таким образом, полимеры увеличивают вязкость в процессе растяжения. Именно этим обстоятельством обусловлена характерная только для полимеров способность к образованию нитей и пленок в изотермических условиях.

Действительно, для образования нити или пленки необходимо, чтобы в тех их частях, в которых произошло наибольшее течение, возникло бы наибольшее сопротивление дальнейшему течению. Только в этом случае более тонкие места нитей или пленок не растекаются до разрушения, а сохраняются, в то время как более толстые места продолжают течь.

Такое повышение сопротивления деформированных частей нити или пленки дальнейшему растяжению происходит вследствие возрастания вязкости в процессе течения материала.

В случае даже очень вязких низкомолекулярных жидкостей их вязкость не меняется при течении, и поэтому в изотермических условиях из них нельзя вытянуть нить или пленку. Образование нитей и пленок из таких жидкостей возможно только путем создания повышенной вязкости в потекших местах за счет понижения их температуры, что обычно и происходит (например, при вытягивании волокна из расплавленного сахара).

---

\* Естественно, что возрастание вязкости происходит до определенного предела, соответствующего установлению стационарного распределения конформаций цепных макромолекул в потоке.

Действительно, если нить или пленка тянется из горячего расплава, то образовавшееся сужение быстрее охлаждается, чем толстые части, становится очень вязким и вследствие этого перестает течь, в то время как толстые горячие части продолжают течь и сужаться.

В случае же полимеров вязкость повышается в процессе течения при растяжении вследствие самой природы материала (распрямление макромолекул в потоке), и поэтому нити и пленки формируются даже при постоянной температуре всех их частей.

Таким образом, закономерность (3) имеет огромное значение для понимания процессов прядения искусственных волокон и образования пленок.

Не останавливаясь здесь более подробно на всех этих очень интересных вопросах, приведем только таблицу значений  $\eta_{sp}$  для полиизобутиленов различных молекулярных весов при разных температурах.

Ниже показано, как сильно зависит вязкость полимера от этих факторов. Весьма интересно заметить, что наиболее высокомолекулярные полиизобутилены при  $15^\circ\text{C}$  имеют вязкости порядка  $3 \cdot 10^{12}$  *пз*, в то время как низкомолекулярные жидкости в застеклованном состоянии имеют вязкости порядка  $10^{13}$  *пз*.

Значение вязкости (в  $10^{12}$  *пз*) полиизобутилена различного молекулярного веса <sup>71</sup>

Температура, °C	Молекулярный вес		
	$5,3 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^6$
15	2,9	1,5	0,57
30	0,88	0,55	0,24
40	0,42	0,17	0,04
50	0,23	0,042	0,01
60	0,019	0,0062	0,0012

Из этого сравнения видно, что в отношении цепных молекул в целом полиизобутилен с молекулярным весом  $5,3 \cdot 10^6$  почти застеклован при  $15^\circ\text{C}$ , в то время как подвижность его сегментов очень высока, и поэтому высокоэластические свойства (течение сегментов) проявляются очень ярко.

Теперь мы считаем необходимым еще раз остановиться на зависимости температуры текучести  $T_T$  от динамического режима деформации и молекулярного веса.

Ранее было указано на кинетический характер высокоэластического состояния у линейных полимеров. При этом было установлено, что высокоэластическое состояние переходит в вязко-текучее

тогда, когда истинно необратимая деформация становится заметной, т. е. тогда, когда скорость течения ощутима.

Величина необратимой деформации тем больше, чем выше значение напряжения и длительность действия [уравнение (3)]. Однако понижение температуры вызывает повышение вязкости  $\eta_n$  (см. табл.) и, следовательно, убывание величины необратимой деформации. Поэтому одному и тому же значению необратимой деформации будут отвечать тем более низкие температуры, чем больше напряжения и чем дольше они действуют. Это означает, другими словами, что увеличение сил и длительности их действия (при прочих равных условиях) понижает условную температуру перехода  $T_T$  из высокоэластического состояния в вязко-текучее.

Кроме того, температура перехода  $T_T$ , как мы уже знаем из очерка IV (см. рис. IV.3 и IV.4), зависит от молекулярного веса, возрастая по мере роста длины цепной макромолекулы. При очень больших степенях полимеризации значения, определяемые при некотором заданном динамическом режиме, могут оказаться столь большими, что течение вообще становится неосуществимым, так как полимер химически разлагается при более низких температурах. В этом случае текучесть все же можно получить, понижая  $T_T$  путем увеличения напряжений или длительности их действия.

Однако этот путь не всегда возможен вследствие неудобных для практических целей огромных времен процессов течения (чрезмерное увеличение сил с целью ускорения течения приводит к разрушению материала). Поэтому практически вязко-текучее состояние полимеров получают путем понижения их молекулярных весов (пластикацией на вальцах или химической деструкцией) и уменьшения вязкости разбавлением полимера малыми молекулами (пластификацией).

Зависимость между вязкостью, температурой текучести и молекулярным весом делает возможным также определение величин молекулярных весов, необходимых для правильного формирования линейного полимера при помощи литьевых машин и другого перерабатывающего оборудования.

Искомый молекулярный вес определяется из условия, что (при заданном динамическом режиме литья, прессования и т. п.) температура перерабатываемого материала должна быть выше температуры текучести. Более того, зная температуру текучести полимера, можно приближенно определить режим вальцевания или количество пластификатора, необходимые для снижения  $T_T$  полимера до желаемой температуры переработки.

Приведенные соображения заставляют сделать вывод о том, что температуры переработки полимеризационных пластиков должны выбираться с учетом молекулярного веса, так как переработку полимера следует вести в вязко-текучем состоянии при определенной вязкости материала, а вязкость зависит как от молекулярного веса, так и от температуры.

Здесь же следует подчеркнуть, что поскольку течение полимеров всегда неизбежно сопровождается развитием высокоэластической деформации (перемещение скрученной макромолекулы обязательно вызывает некоторую ее распрямление), то всякая переработка полимера сопровождается возникновением высокоэластических деформаций перерабатываемой массы. Поэтому неизбежно появляется весь комплекс механических релаксационных явлений, с которыми необходимо считаться. Действительно, они ярко проявляются, например, в искажении профиля экструдата, выдавливаемого из формующей головки, в так называемых «замороженных» напряжениях в изделиях, в анизотропии свойств отливок и особенно тогда, когда охлажденное после формования изделие подвергается в процессе эксплуатации нагреву. В этом случае неравномерно распределенные в изделии неотрелаксировавшие напряжения могут привести к полной потере формы изделия.

Для получения высококачественных, стабильных изделий необходимо принимать специальные меры, направленные на уменьшение развития высокоэластических деформаций в процессе формования и на ускорение релаксационных процессов восстановления формы после окончания формования. При этом правильные размеры изделия могут быть получены только при учете этих изменений формы изделия после формования.

Мы видим, таким образом, что знание закономерностей вязкого течения полимеров позволяет понять ряд практических технологических приемов и сознательно их применять.

В связи с этим необходимо остановиться на недавно обнаруженном явлении<sup>75</sup>, приводящем к развитию течения полимеров, отличающегося по своему механизму от течения жидкостей.

В то время как обычное течение осуществляется путем перемещения молекул жидкости или сегментов гибких макромолекул, в полимерах возможно развитие течения вследствие разрушения макромолекул на куски и перемещения последних.

Этот процесс оказывается возможным, когда очень большая вязкость полимера не допускает развития необходимых перемещений гибких или жестких макромолекул. В этом случае даже относительно быстрые движения сегментов цепи не обеспечивают требуемых внешними воздействиями изменений формы тела, и в нем возникают все возрастающие механические напряжения. При достаточно высоких значениях напряжений начинаются разрывы химических связей<sup>76</sup> в цепных макромолекулах, приводящие к образованию свободных радикалов и бирадикалов. Такие обломки макромолекул являются уже более низкомолекулярными, и поэтому вязкость уменьшается. Эти куски макромолекул перемещаются под действием внешних напряжений более быстро, чем сегменты, связанные между собой в единую цепную макромолекулу. Следовательно, наряду с обычным вязким течением, осуществляющимся путем перемещений сегментов, происходит также и «химическое течение»,

развивающееся путем разрыва макромолекул на куски, перемещения и рекомбинации их в новые макромолекулярные образования. Последнее является неизбежным результатом очень высокой химической активности свободных радикалов, образующихся при разрывах С — С-связей.

Следует также отметить, что появление свободных радикалов в полимере при его деформациях может иметь следствием большой комплекс вторичных реакций (в том числе и цепных), инициированных этими радикалами.

Поэтому при переработке полимеров на различных машинах (например, на вальцах, экструдерах и др.), а также в процессах эксплуатации полимерных изделий (например, шин) внешние механические воздействия могут приводить к глубоким химическим изменениям полимерного вещества. Эти изменения влекут за собой изменения физических свойств полимерных материалов как в процессе переработки, так и в процессе эксплуатации<sup>77-80</sup>.

Примером вредного влияния таких механохимических реакций является процесс утомления высокоэластичных тел, подвергаемых воздействию многократных деформаций, приводящий в конце концов к разрушению работающего изделия. Однако механохимия может быть использована и для придания полимеру желательного комплекса свойств в самом процессе переработки\*, а также для синтеза новых полимерных материалов<sup>80,81</sup>.

Рассмотрение всех этих очень интересных вопросов выходит далеко за рамки темы данного очерка. Поэтому вернемся к рассмотрению механохимического процесса течения полимеров — «химического течения».

Совершенно очевидно, что оба механизма течения сопутствуют друг другу при развитии пластической деформации линейных полимеров. Однако соотношение их может меняться в чрезвычайно широких пределах.

При более низких вязкостях (повышение температуры, наличие пластификаторов, невысокий молекулярный вес полимера) процесс течения не сопровождается разрывами макромолекул, т. е. химическое течение отсутствует. Однако в случае высоких вязкостей и достаточно быстрого динамического режима воздействия внешних сил роль химического течения может быть больше.

Таким образом, в случаях наиболее тяжелых механических воздействий (высокие напряжения, большие скорости деформаций)

---

\* Здесь нужно прежде всего упомянуть процесс вальцевания каучуков, используемый для изменения их пластичности. Повышение пластичности, необходимое для хорошего смешения с ингредиентами резиновой смеси, достигается путем механического разрыва макромолекул при вальцевании и развития окислительных процессов, приводящих к дальнейшей деструкции. Другим примером может служить прививка к данному полимеру другого мономера, осуществляемая в процессе переработки полимера на машинах.

роль химического течения может стать преобладающей или даже решающей.

Особое значение приобретает химическое течение в случае пространственно-структурированных полимеров. В этом случае связанные в единую сеть макромолекулы вообще не могут осуществлять течение без разрушения химических связей.

Именно поэтому до последнего времени считалось, что такие полимеры вообще не способны к течению. Однако химическое течение в них возможно<sup>82</sup>.

При достаточно мощном ударе макромолекулярная сетка распадается на низкомолекулярные бирадикальные обломки, которые за короткое время удара ведут себя подобно маленьким молекулам жидкости, т. е. перемещаются под действием внешних сил, а затем вновь химически соединяются в пространственную сетку, в среднем тождественную по своей структуре с исходной, но отличающейся от нее новой формой тела в целом.

Процессы химического течения пространственно-структурированных полимеров используются в технике для изготовления некоторых изделий из таких материалов.

### 3. ТЕЧЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

Смешение линейных полимеров с низкомолекулярными жидкостями есть не что иное, как набухание и растворение полимеров. Эти явления будут подробно рассмотрены в последних очерках. Здесь же мы остановимся только на закономерностях течения концентрированных и разбавленных растворов полимеров.

Растворы полимеров при течении обнаруживают ряд аномалий, природа которых легко может быть объяснена после того, как определены особенности механических свойств самих полимеров. Как известно, растворы полимеров обладают структурной вязкостью и не подчиняются закону вязкости Ньютона. Обычно эти аномалии пытаются объяснить возникновением структур в коллоидных растворах. Однако хотя структурообразование безусловно существует в коллоидных системах, оно не является единственной причиной упомянутых аномалий. Очень часто, в случае растворов полимеров, эти эффекты вызваны не только структурообразованием, которое несомненно может иметь место, но и проявлением релаксационных свойств самих полимерных молекул в растворе.

Действительно, во всякой жидкости установление стационарного течения требует некоторого времени, в течение которого развиваются все релаксационные явления, связанные с перегруппировками молекул. У обычных низкомолекулярных жидкостей это время имеет порядок ничтожных долей секунды, а у полимеров достигает часов и месяцев. Поэтому нет ничего удивительного, что в растворах полимеров, даже низкоконцентрированных,

релаксационные процессы продолжаются секунды или минуты. Именно эти релаксационные явления и вызывают зависимость вязкости растворов полимеров от режима течения. Возникновение в растворах полимеров некоторой упорядоченности гибких макромолекул, т. е. структурообразование, естественно, усиливает релаксационные явления.

В частности, при протекании разбавленного раствора полимера через капилляр часто обнаруживается зависимость вязкости от давления, в то время как при других методах оценки вязкости (более медленных по динамическим характеристикам) аномалий не замечается. Совершенно ясно, что разбавление раствора полимера, уменьшая время релаксации, может привести к тому, что оно становится равным сотым долям секунды. Поскольку обычное время прохождения раствора через капилляр вискозиметра примерно такое же и зависит от давления, то нет ничего удивительного, что при этом замечаются релаксационные явления, в то время как при более медленных перетеканиях жидкости эти явления уже не могут быть замечены.

Таким образом, при переходе от чистых полимеров к их разбавленным растворам происходит ускорение релаксационных явлений, воспринимаемых нами сперва в полном объеме (чистые полимеры), затем в виде явлений структурной вязкости и тиксотропии (растворы полимеров) и, наконец, вовсе не замечаемых без специальных приборов (стационарные течения ньютоновской жидкости).

Аналитическое описание механических свойств (вязкости) растворов полимеров во всей области концентраций пока еще остается неразрешенной задачей.

Для вязкости чистых полимеров найдены соотношения (2) и (3). Вязкость же предельно разбавленных растворов подчиняется формуле:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \cdot \frac{1}{c} \right) = KM^\alpha \quad (6)^*$$

где  $\eta$  и  $\eta_0$  — вязкости раствора и чистого растворителя,  $c$  — концентрация,  $M$  — молекулярный вес,  $K$  и  $\alpha$  — постоянные величины для данного полимергомологического ряда.

Эти закономерности, полученные для крайних случаев, позволяют оценивать вязкость растворов полимеров в промежуточной области концентраций путем приближенного рассмотрения таких растворов как смесей двух жидкостей — чистого полимера и его разбавленного раствора. Однако эти вопросы в настоящее время еще очень слабо разработаны и не совсем ясны.

Заканчивая на этом рассмотрение этого комплекса явлений, мы хотим только заметить, что переход от чистых линейных

\* Уравнение Штаудингера, получающееся из уравнения (6) при  $\alpha = 1$ , не может быть признано правильным для всех полимеров.

полимеров к их очень разбавленным растворам является переходом от почти упругих тел с очень слабо выраженным свойством текучести к льющимся жидким телам с практически незаметной упругостью.

Тем не менее весь комплекс релаксационных явлений сохраняется, только их продолжительность чрезвычайно сильно сокращается. При этом в значительном интервале высоких и промежуточных концентраций растворы полимеров по общему комплексу своих свойств ближе к чистому полимеру, чем к его разбавленному раствору.

#### 4. О МЕХАНИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕРА

В конце предыдущего очерка была приведена модель (см. рис. V.7), описывающая схематически основные релаксационные свойства линейных аморфных полимеров.

Попытаемся теперь построить механический образ, передающий основные явления в области перехода от упругого тела к вязкому. Простейшим описанием является в этом случае суммирование обратимых (упругих) и необратимых смещений (рис. VI.4). Пользуясь законом Гука и законом Стокса, получаем:

$$dl_{\text{упр}} = \frac{1}{k} dF \quad (7)$$

и

$$dl_{\text{необр}} = \frac{1}{6\pi\eta r} F dt = uF dt \quad (8)$$

где  $l_{\text{упр}}$  и  $l_{\text{необр}}$  — соответственно упругое и необратимое смещения,  $k$  — жесткость упругого элемента,  $u = \frac{1}{6\pi\eta r}$  — подвижность шарика в вязком элементе,  $F$  — сила и  $t$  — время.

Суммируя смещения, находим:

$$dl = dl_{\text{упр}} + dl_{\text{необр}} = \frac{1}{k} dF + uF dt \quad (9)$$

или

$$\frac{dl}{dt} = \frac{1}{k} \cdot \frac{dF}{dt} + uF \quad (10)$$

Как легко видеть из уравнения (9) или рис. VI.4, при быстрой (мгновенной) деформации все смещение имеет чисто упругий характер. Однако с течением времени развивается необратимое смещение, т. е. упругое смещение переходит в остаточное. Скорость этого процесса определяется величиной  $\tau$

$$\tau = \frac{1}{ku} \quad (11)$$

смысл которой легче всего увидеть из рассмотрения процесса изме-



нения силы при постоянном удлинении. В этом случае из уравнения (10) имеем:

$$\frac{dF}{dt} + kuF = 0 \quad (12)$$

или, после интегрирования:

$$F = F_0 e^{-kut} = F_0 e^{-t/\tau} \quad (13)$$

Таким образом,  $\tau$  есть не что иное, как время релаксации рассмотренной простой модели.

Такая простая модель<sup>83</sup> качественно правильно передает наиболее существенные черты свойств полимеров в области перехода

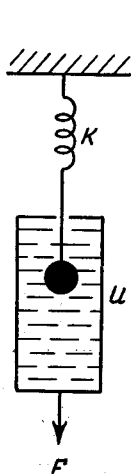


Рис. VI.4. Простейшая модель упруговязкого тела.

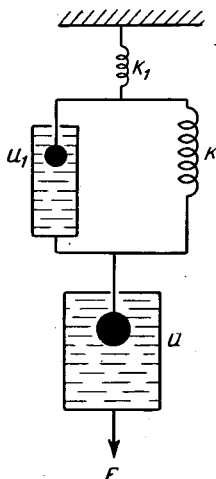


Рис. VI.5. Модель сегмента полимерной молекулы.

их из высокоэластического состояния в вязко-текучее.

Однако для более точного описания (тем не менее все еще неполного) следует учесть различие между упругостью и высокоэластичностью. Это можно сделать, заменив в модели, изображенной на рис. VI.4, упругий элемент на упруго-высокоэластический, т. е. заменив пружину на более сложную систему, изображенную на рис. V.7. Получающаяся таким путем модель изображена на рис. VI.5. Эта модель значительно лучше описывает способность линейных аморфных полимеров к деформации, но не учитывает еще одной основной особенности полимеров — относительной независимости смещений отдельных участков длинных, гибких цепных макромолекул. Поэтому модель, изображенную на рис. VI.5, следует принять за модель сегмента цепной макромолекулы, а самую макромолекулу (цепь из сегментов) представить моделью (рис. VI.6), состоящей из цепочки сегментных моделей<sup>69</sup>.

При построении общей модели линейного полимера путем соединения в последовательную цепь моделей сегментов (рис. VI.6) мы ввели существенное дополнение, состоящее в том, что все шары с подвижностью  $u$  движутся в *общей* вязкой среде. Это диктуется физическим смыслом моделируемого явления. Чтобы понять это, попробуем построить общую модель линейного полимера, исходя из представлений о его молекулярной структуре.

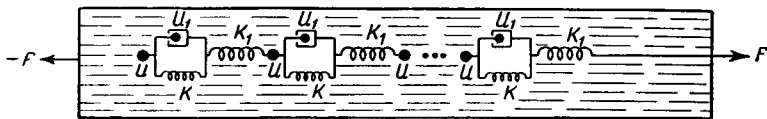


Рис. VI.6. Общая модель линейного полимера.

Рассмотрим произвольную макромолекулу полимера. Учтем все остальные макромолекулы путем введения вязкой среды, в которой движется выбранная нами макромолекула. Эту макромолекулу мы можем представить себе как цепочку из сегментов, каждый из которых является простейшим телом, обладающим высокоэластическими и упругими свойствами и взаимодействующим с окружающей вязкой средой. Таким образом, мы должны в модели каждого сегмента иметь три слагающих элемента — упругий, высокоэластический и вязкий. Упругий элемент изображается пружиной, а вязкий — демпфером (т. е. шариком в вязкой жидкости). Что же касается высокоэластического элемента, то ему соответствуют пружина и демпфер, включенные параллельно друг другу, так как высокоэластичность развивается постепенно (тормозится взаимодействием атомных групп, поворачивающихся при переходе цепной макромолекулы от одной конформации к другой).

Учитывая, что упругая, высокоэластическая и необратимая деформации аддитивны, необходимо соединить между собой все три элемента модели сегмента последовательно. Таким образом, мы пришли к модели сегмента, изображенной на рис. VI.5. Однако теперь константы  $k$ ,  $k_1$ ,  $u$  и  $u_1$  имеют определенный физический смысл и могут быть при желании связаны с молекулярными параметрами. Действительно,  $k_1$  — это константа упругости, обусловленной деформацией валентных углов и связей в цепных макромолекулах;  $k$  — является ни чем иным, как константой упругости (высокоэластичности), обусловленной изменением числа конформаций цепных макромолекул при их деформации вследствие наличия внутреннего вращения;  $u_1$  — характеризует внутреннюю подвижность макромолекул, т. е. кинетику переходов от одной конформации к другой, и может быть связано с торможением внутреннего вращения в цепных макромолекулах; наконец,  $u$  — характеризует внешнюю подвижность цепных макромолекул и может быть связано с вязкостью полимера.

Чтобы получить общую модель полимера, мы должны соединить в цепочку модели сегментов. Однако теперь уже ясно, что подвижность сегментов цепных макромолекул, характеризуемая константой  $u$ , обусловлена противодействием их передвижению со стороны всех остальных цепных макромолекул, рассматриваемых как *общая* вязкая среда, в которой находится выбранная нами молекула. В то же время *вся цепная макромолекула* должна рассматриваться как *упруго-высокоэластическая* система с внутренним трением. Поэтому соединение всех сегментарных моделей в цепь возможно только тем способом, которым это сделано на рис. VI.6.

Следует заметить, что построенная нами модель приводит к *неравномерному* распределению напряжений вдоль цепных макромолекул, что является необходимым требованием, предъявляемым к правильной физической модели полимера.

Таким образом, приведенная на рис. VI.6 модель, а также дальнейшая усовершенствованная ее форма <sup>84</sup> имеют глубокий физический смысл, а их константы могут быть связаны с молекулярными параметрами. Теоретический расчет движений показывает, что они проявляют весь комплекс *релаксационных явлений* в аморфных полимерах (три физических состояния, возникновение набора времен релаксации и т. д.). Поэтому при помощи таких моделей открывается возможность теоретического исследования законов деформации полимеров и их связи со строением макромолекул. Именно этим и отличается приведенная на рис. VI.6 модель полимера от множества описанных в литературе моделей <sup>14</sup>, подобранных при помощи только внешних и очень поверхностных формальных аналогий. Эти формальные модели не могут быть поставлены в прямое соответствие с реальными явлениями и поэтому не позволяют вскрыть зависимости между молекулярными и модельными характеристиками. В силу этого рассмотрение такого типа моделей физически бессодержательно.

\* \* \*

Формование полимеров требует перевода их в вязко-текучее состояние. Это необходимо для получения истинно необратимых деформаций. Течение полимеров всегда сопровождается высокоэластической деформацией, имеющей релаксационный характер. Медленные релаксационные явления часто смешивают с необратимым процессом течения, что является источником серьезных ошибок при оценке свойств материалов.

Течение полимеров, обладающих огромной вязкостью, возможно вследствие гибкости их макромолекул и осуществляется диффузионным механизмом. Поэтому вязкость полимеров в сильной степени зависит от молекулярного веса, а теплота активации вязкого течения от него не зависит.

Сама величина вязкости возрастает по мере течения при растяжении полимера вследствие выпрямления перемещающихся цепных

макромолекул. Очень большой рост вязкости в процессе течения может привести даже к потере текучести — «механическому стеклованию».

Благодаря высоким значениям вязкости полимеров в них возможно возникновение текучести, развивающейся путем разрыва макромолекул на более низкомолекулярные куски и перемещения таких свободных бирадикалов с последующей рекомбинацией их в макромолекулы.

Такого рода химическое течение имеет место наряду с обычным течением при воздействии достаточно высоких механических напряжений, а также является единственно возможным в процессах формирования пространственно-структурированных полимеров.

Введением в полимер растворителя осуществляется *непрерывный* переход от чистого полимера к его разбавленному раствору.

Тиксотропия и структурная вязкость являются следствием релаксационных явлений в полимерных системах, развивающихся как вследствие изменения конформаций макромолекул в процессе течения, так и вследствие изменений надмолекулярной структуры системы.

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ  
ПОЛИМЕРОВ

**В** предыдущих очерках обсуждались свойства *однофазных* полимерных систем. Все три изученных ранее состояния полимеров соответствовали *одной и той же аморфной фазе*. Их возникновение связано только с различием *скоростей* релаксационных процессов и вязкого течения, вследствие чего они *не могут сосуществовать в равновесии* при одной и той же температуре. Эти состояния были рассмотрены нами достаточно подробно, и теперь следует перейти к характеристике другого фазового состояния полимеров — кристаллического состояния, в котором могут существовать хотя и не все, но многие полимеры.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРА

Известно, что ряд белков, метилцеллюлоза, ацетилцеллюлоза и натуральный каучук образуют кристаллы макроскопических размеров. Такие кристаллы представляют собой достаточно твердые тела, обладающие ограничением и оптической анизотропией. Следовательно, никаких сомнений в том, что эти образования — кристаллы, не возникает. Тем не менее рентгеновское структурное исследование показывает, что эти кристаллы не обладают обычной пространственной решеткой.

Их особенность состоит в том, что величина периода решетки необычно велика, превышая во много раз величины периодов в кристаллах, образованных малыми частицами. Более того, эта периодичность обнаруживается в ряде случаев только при рассеянии рентгеновских лучей под очень малыми углами, в то время как рассеяние под большими углами, обычно используемое при изучении строения низкомолекулярных кристаллов, происходит так, как будто исследуемый полимер имеет строение аморфного тела. Это противоречие легко понять, если учесть, что существуют глобулярные кристаллы, в которых периодически повторяющейся

структурной единицей является свернутая в глобулу макромолекула. Естественно, что укладка в пространственную решетку таких крупных единиц приводит к периоду решетки, близкому к размерам глобул, т. е. намного большему, чем обычные межатомные или межмолекулярные расстояния. В то же время внутреннее строение глобулы может иметь как регулярный, так и хаотический характер. В первом случае наблюдается периодичность как на больших, так и на малых расстояниях, а во втором случае — только на больших. Поэтому в последнем случае рассеяние под малыми углами обнаруживает периодичность, а следовательно, и кристалличность, а рассеяние под большими углами показывает строение, аналогичное строению жидкого тела.

Значительно чаще и легче встретить кристаллизацию полимеров другого типа, при которой образующиеся первичные кристаллические области (закристаллизованные пачки макромолекул) настолько мелки, что их не видно даже в микроскоп. Тем не менее их можно обнаружить по изменению механических свойств полимера, тепловому эффекту, изменению объема, теплоемкости и других физических свойств, а также при помощи электронного микроскопа.

На основе этих кристаллических пачек развиваются все остальные надмолекулярные структуры кристаллических полимеров, вплоть до пластинчатых и фибриллярных кристаллов, сферолитов и их агрегатов.

Изменение свойств и структуры полимеров происходит в некотором заметном *интервале температур* и по своей величине несколько *меньше* соответствующих изменений свойств при кристаллизации низкомолекулярных веществ, т. е. изменение термодинамических свойств при кристаллизации выражено у полимеров слабее, чем у веществ, состоящих из малых молекул.

Кроме того, большие молекулы полимеров не могут *быстро* изменить свои изогнутые конформации и уложиться в правильные упорядоченные группы. Поэтому кристаллизация во многих случаях (но далеко не всегда) требует весьма значительного времени, что часто позволяет легко переохладать аморфные полимеры вплоть до их застеклования \*. Особенно легко переохлаждаются высокомолекулярные каучукоподобные полимеры.

Следует заметить, что скорость образования кристаллической фазы зависит от двух факторов — скорости образования центров кристаллизации и скорости их роста. Поэтому имеется область температур, в которой скорость образования кристаллической фазы *максимальна*, так как при более высоких температурах слиш-

---

\* Тем не менее, если макромолекулы достаточно гибки и их звенья не содержат больших боковых групп, а также если аморфный полимер обладает высокой упорядоченностью макромолекул, то скорость кристаллизации может оказаться весьма значительной. Примером такого полимера является полиэтилен.

ком мало число центров кристаллизации, а при более низких — мала скорость роста кристаллов. Образование кристаллов в полимерах приводит к потере высокоэластических свойств.

Действительно, образование кристаллов означает определенную правильную совместную укладку отрезков цепных макромолекул

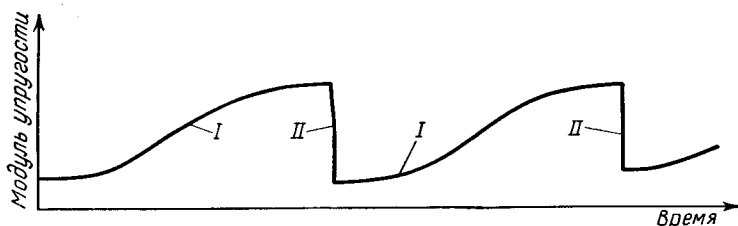


Рис. VII.1. Кинетика кристаллизации и плавления полимера: I — охлаждение; II — нагревание.

в кристалле (как бы мал он ни был). Поэтому становится невозможным (или, вернее, требующим действия очень больших сил) переход цепных макромолекул из одной конформации в другую. Вследствие этого гибкость макромолекул в обычных условиях проявиться не может, и высокоэластичность исчезает.

Поэтому при кристаллизации мягкого высокоэластичного полимера всегда происходит увеличение жесткости, т. е. возрастание модуля упругости, и уменьшение способности к деформации.

Закристаллизованный полимер может быть расплавлен нагреванием. При этом, естественно, материал размягчается и вновь становится высокоэластичным. Весьма интересно изменение модуля упругости кристаллизующегося полимера с течением времени при последовательных охлаждениях и нагревах. Так, если выдерживать образец при температуре, лежащей между его температурой плавления и температурой стеклования, то будет происходить постепенный рост значения модуля упругости. Это повышение жесткости будет соответствовать постепенно прогрессирующей в этих условиях кристаллизации полимера.

Если дождаться прекращения дальнейшего увеличения жесткости\*, т. е. дождаться окончания кристаллизации, то свойства полимера будут оставаться в дальнейшем стабильными. Однако стоит только нагреть такой полимер до некоторой, характерной для него температуры, как произойдет почти мгновенное восстановление его исходной высокоэластичности.

Рис. VII.1 наглядно представляет кинетику кристаллизации и плавления полимера. Повторные кристаллизации похожи на первую, если они происходят в тех же условиях.

\* На это могут потребоваться (в зависимости от условий охлаждения полимера) минуты, часы и месяцы.

Таким образом, кристаллизация изменяет механические свойства полимера, делает его более твердым. Прочность закристаллизованных полимеров также намного выше прочности аморфных полимеров.

Особый интерес представляет изменение свойств полимера, кристаллизующегося в одноосно растянутом состоянии. В этом случае возрастает скорость кристаллизации, а образующиеся кристаллы располагаются в соответствии с действием внешних растягивающих сил, что приводит к анизотропии свойств всего образца

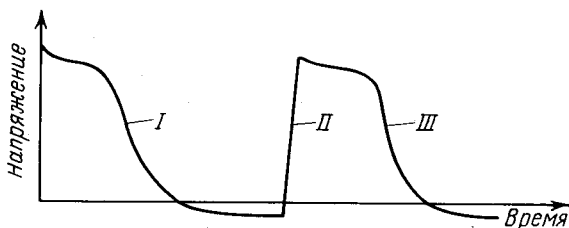


Рис. VII.2. Кристаллизация растянутого полимера:

I — 1-я кристаллизация; II — нагревание; III — 2-я кристаллизация.

в целом. В частности, кристаллы образуются таким образом, чтобы по возможности ослабить действие внешних сил. Поэтому, если поддерживается некоторая постоянная длина образца, то в процессе кристаллизации уменьшается величина силы, необходимой для сохранения заданного удлинения.

Более того, удлинение образца вследствие кристаллизации может развиться настолько сильно, что потребуется даже некоторая сжимающая сила для сохранения заданного удлинения. Характер изменения силы в процессе кристаллизации изображен на рис. VII.2.

Процесс кристаллизации полимеров может контролироваться не только по изменению упругости или прочности, но и по изменению объема, теплоемкости, по тепловым эффектам и т. п.

Во всех случаях наблюдается замедленная кинетика кристаллизации при охлаждении и быстрое плавление при нагревании.

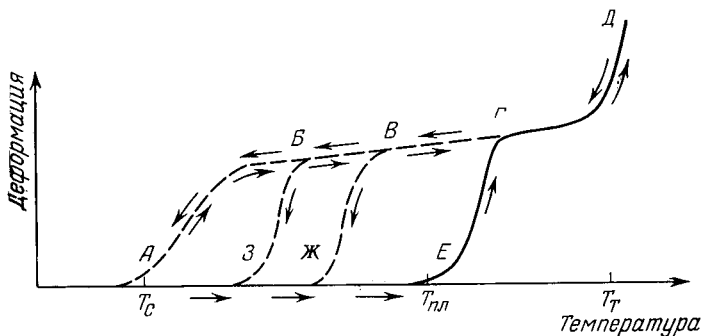
Следовательно, способные к кристаллизации полимеры могут неограниченное число раз переводиться из аморфного состояния в кристаллическое и обратно.

Рассмотрим теперь температурную зависимость деформации (развивающейся под действием постоянного напряжения в течение определенного времени) кристаллических полимеров.

Как было отмечено выше, в кристаллическом состоянии обычная высокоэластическая деформация развиваться не может. Поэтому она возникает только при температурах, лежащих выше температуры плавления. На рис. VII.3 приведены графики температурной зависимости деформации для полимера в кристаллическом и аморфном состояниях.



Из рисунка видно, что аморфный полимер может закристаллизоваться при температурах, более низких, чем его температура плавления. В зависимости от режима охлаждения эта кристаллизация может произойти при той или иной температуре (участки кривых *БЗ* и *ВЖ*) или даже совсем не произойти (кривая *ДГВБА*). Однако



**Рис. VII.3.** Зависимость деформации кристаллических полимеров от температуры (при постоянном деформирующем напряжении и заданной длительности его действия):

*ДГВЖА* и *ДГВЗА* — деформации аморфного полимера, кристаллизующегося при различных режимах охлаждения; *АЕГД* — деформация кристаллического полимера при нагревании; *АБГД* — деформация переохлаждаемого полимера как при охлаждении, так и при быстром нагревании;  $T_{пл}$  — температура плавления кристаллического полимера.

в то время как аморфный полимер при быстром нагреве обнаруживает те же свойства, что и при охлаждении, проходя через те же состояния, закристаллизованный жесткий полимер сохраняет свою жесткость вплоть до температуры плавления кристаллов ( $T_{пл}$ ).

Таким образом, кристаллические полимеры обнаруживают температурный гистерезис, обусловленный замедленной кинетикой кристаллизации.

Из изложенного следует, что температурная область высокоэластического состояния вследствие кристаллизации уменьшается со стороны низких температур, так как температура плавления кристаллов лежит всегда выше температурной области застеклования. Это вырождение высокоэластического состояния тем больше, чем ближе лежит температура плавления к температуре текучести полимеров.

Следует, правда, заметить, что за счет переохлаждения, т. е. столь быстрого охлаждения, что кристаллизация начинает развиваться только ниже температуры плавления, можно получить высокоэластические свойства в более широком интервале температур, чем интервал между  $T_{пл}$  и  $T_T$ . Такие случаи изображены на рис. VII.3 кривыми *ДГВЖ* и *ДГВЗ*. Однако если только кристаллизация произошла, то при нагревании высокоэластическое

состояние возникает лишь после достижения температуры плавления ( $T_{пл.}$ ).

Таким образом, высокоэластическое состояние у кристаллических полимеров заключено между  $T_{пл.}$  и  $T_T$ . Поэтому, если температура плавления полимера выше температуры текучести, то полимер переходит из твердого кристаллического состояния непосредственно в вязко-текучее, минуя высокоэластическое. Такой переход изображен на рис. VII.4.

В этом случае теряется связь между температурой перехода в текучее состояние и молекулярным весом полимера. Поскольку

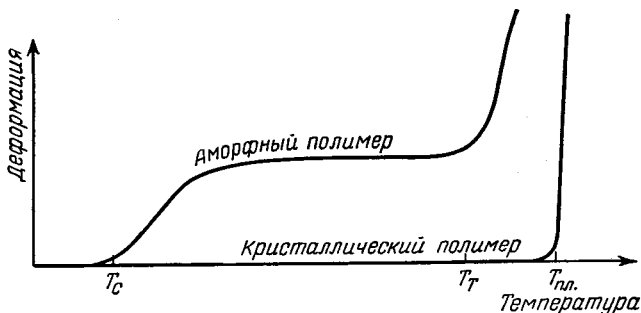


Рис. VII.4. Случай полного вырождения высокоэластического состояния у кристаллического полимера ( $T_{пл.} > T_T$ ).

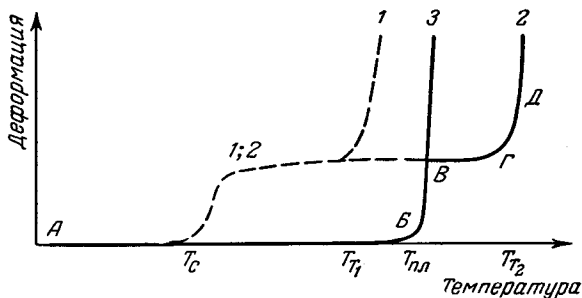
возникновение текучести при  $T_{пл.} > T_T$  обусловлено плавлением кристаллов полимера, а температура плавления полимеромологов стремится, как известно, к определенному предельному значению по мере возрастания молекулярного веса, то очевидно, что у таких полимеров она не зависит от длины цепной молекулы.

Отсюда следует, что если  $T_{пл.} > T_T$  и поэтому связь между молекулярным весом и температурой перехода твердого полимера в текучую жидкость отсутствует, то, повышая молекулярный вес, можно добиться того, что  $T_T$  станет больше  $T_{пл.}$ , и, следовательно, возникнет зависимость температуры перехода в вязко-текучее состояние от молекулярного веса (рис. VII.5). Ясно, что одновременно с этим возникнет и область высокоэластического состояния, тем более расширяющаяся, чем выше молекулярный вес.

Наоборот, понижение молекулярного веса может привести к уничтожению имевшегося ранее высокоэластического состояния и потере зависимости температуры возникновения текучести от молекулярного веса полимера.

Все сказанное выше относится к полимерам, находящимся в *равновесных* состояниях. Следует заметить, что у полимеров мы встречаемся с двумя типами неравновесных состояний. Один из них связан с процессами перехода из одной термодинамической фазы в другую, т. е. из аморфной фазы в кристаллическую и обратно.

Другой же тип неравновесных состояний возникает вследствие задержки процессов перегруппировки цепных макромолекул, их частей или агрегатов в пределах *одного и того же фазового состояния*. В то время как второй тип неравновесных состояний ответственен за возникновение стеклообразного и высокоэластического состояний (в случае линейных аморфных полимеров) и обуславливает весь комплекс механических релаксационных явлений



**Рис. VII.5.** Схема, иллюстрирующая появление высокоэластического состояния выше температуры плавления полимера при достаточно высоком молекулярном весе:

1 и 2 — термомеханические кривые переохлажденных аморфных полимеров различных молекулярных весов ( $M_I < M_{II}$ ); 3 — термомеханическая кривая кристаллического полимера 1. Кривая АБВГД — термомеханическая кривая кристаллического полимера II; участок ВГ соответствует высокоэластическому состоянию, возникающему при плавлении полимера.

в аморфных полимерах, первый тип неравновесных состояний связан с сохранением аморфной фазы со всеми ее свойствами ниже температуры кристаллизации, т. е. с переохлаждением полимера, и является причиной температурного гистерезиса, т. е. различия свойств между охлаждаемым и нагреваемым полимером при одной и той же температуре.

Поэтому, если  $T_T < T_{пл.}$ , то это не означает, что высокоэластическое состояние вообще не может быть реализовано.

Если полимер *не успел* закристаллизоваться при охлаждении, то он сохранит текучесть и станет высокоэластичным при температуре, равной  $T_T$ , и застеклется, будучи охлажден до температуры  $T_C$ . При быстром же нагревании он перейдет в высокоэластическое и вязко-текучее состояние соответственно при температурах  $T_C$  и  $T_T$ . Таким образом, переохлажденный линейный полимер, *если только он не закристаллизуется в процессе охлаждения или нагревания*, оказывается совершенно аналогичным некристаллизующемуся линейному полимеру. Но если только в процессе переохлаждения произойдет кристаллизация, то сразу исчезнет как высокоэластическое состояние, так и возникновение текучести при температуре  $T_T$ . Полимер будет оставаться твердым вплоть до

достижения  $T_{пл.}$ , выше которой он сразу же перейдет в текучее состояние. Примеры такого гистерезиса, обусловленного кристаллизацией, изображены на рис. VII.6.

Процесс, обозначенный сплошными стрелками, состоит в переохлаждении аморфного полимера вплоть до застекловывания

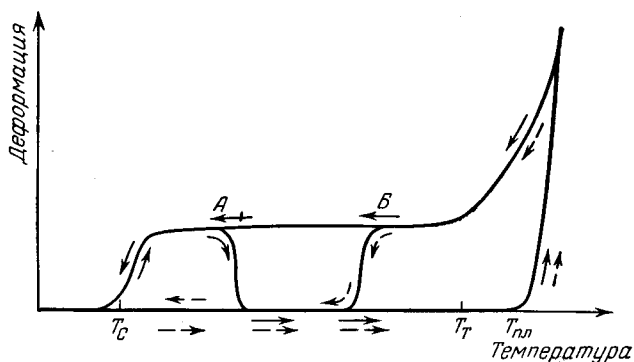


Рис. VII.6. Примеры гистерезиса, обусловленного кристаллизацией переохлажденного полимера.

(с прохождением через высокоэластическое состояние) и последующем нагревании, приводящем к кристаллизации (точка А) и отверждению полимера, находившегося в высокоэластическом состоянии. Дальнейшее нагревание переводит этот отвердевший полимер в текучее состояние только при достижении температуры плавления кристаллов.

Процесс, обозначенный пунктирными стрелками, состоит в переохлаждении полимера, переводящем его в высокоэластическое состояние, и кристаллизации выше  $T_c$  (точка Б). Дальнейшее охлаждение и нагревание не влияют существенно на твердость закристаллизовавшегося полимера, размягчающегося лишь при достижении  $T_{пл.}$

Легко понять, что возможно множество различных комбинаций процессов переохлаждения и кристаллизации. Именно это и является одной из причин огромного разнообразия явлений перехода высокоэластичных кристаллизующихся полимеров в твердые тела при их переохлаждении. Значение понимания этих явлений для оценки морозостойкости изделий из таких полимеров (в первую очередь, из кристаллизующихся каучуков) совершенно очевидно. Также ясно, что стабильность механических свойств жестких полимерных материалов, обладающих кристаллическим строением, существенно зависит от того же комплекса явлений. Следовательно, и оценка стабильности и теплостойкости изделий из кристаллических полимеров также требует учета неравновесий, возникших в процессе кристаллизации.

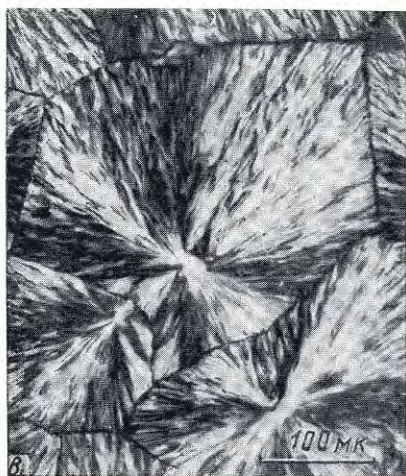
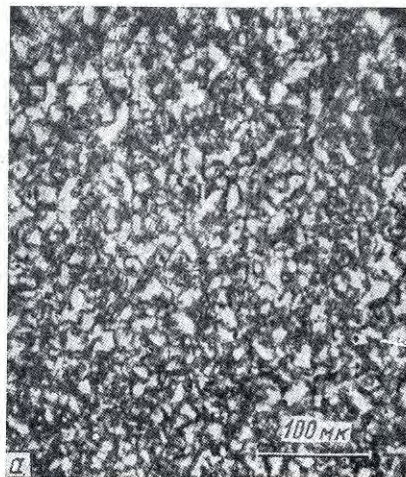
Наличие многих форм кристаллической надмолекулярной структуры (см. Очерк II), их взаимопревращаемость, рост и разрушение оказывают решающее влияние на свойства кристаллических полимеров.

Не останавливаясь на этих важных вопросах подробнее, отметим только, что возникновение внутренних неравновесий в кристаллических полимерах имеет своим следствием расширение интервала плавления и его смещение к более низким температурам. Поэтому более медленно закристаллизованные полимеры или длительно выдержанные кристаллические полимеры всегда имеют более высокую температуру плавления и более узкий интервал плавления, чем соответствующие неравновесные кристаллические полимеры. Действительно, замедление процесса кристаллизации приводит к уменьшению возможностей для создания больших внутренних механических напряжений в кристаллизующемся полимере. Длительная выдержка также приводит к ослаблению имеющихся напряжений вследствие их релаксации. Уменьшение же возникших при кристаллизации напряжений, по самому своему происхождению препятствующих кристаллизации, неизбежно ведет к прогрессу процесса кристаллизации в сторону установления равновесия в системе.

Все это имеет своим следствием повышение однородности системы (отсюда сужение интервала плавления) и повышение температуры плавления (уменьшение раздирающих кристаллические области внутренних напряжений).

В случае, когда регулярные макромолекулы очень гибки и подвижны и хорошо упорядочены еще в аморфном состоянии, относительное равновесие достигается быстро, и упомянутые явления заметить трудно. Представляет интерес именно отклонение от нормы, т. е. возникновение значительных неравновесий, которые у ряда полимеров выражены очень ярко.

Здесь следует особо подчеркнуть, что наличие сосуществующих различных форм надмолекулярной структуры имеет своим следствием не только размывание температуры плавления в область плавления, но и возникновение ступенчатого характера процесса плавления. Совершенно аналогично тому, как может происходить кристаллизация, развивающаяся до того или иного уровня надмолекулярных структур, так и плавление может происходить не полностью, а частично при сохранении отдельных форм надмолекулярной кристаллической структуры. Это создает богатое разнообразие процессов кристаллизации и плавления, приводящее к исключительному разнообразию механических свойств одного и того же полимера при различных режимах кристаллизации (рис. VII.7). Следует иметь в виду, что кристаллизация полимера может происходить и в момент его синтеза, что приводит к резкой зависимости свойств такого полимера от условий синтеза, никак не отражающихся на его химической структуре.



**Рис. VII.7.** Зависимость надмолекулярной структуры и механических свойств изотактического кристаллического полипропилена от режима кристаллизации (различная длительность прогревания расплава при 180° С): а — 5 сек; б — 20 сек; в — 60 сек; г — диаграммы растяжения образцов а — в <sup>42</sup>.

Из изложенного следует, что при всякой переработке кристаллического полимера могут происходить глубокие изменения его надмолекулярной кристаллической структуры, а следовательно, и механических свойств. Поэтому переработка полимеров в изделия требует хорошего знания процессов кристаллизации и выбора оптимальных температурно-временных режимов переработки.

Совершенно очевидно, что для получения высококачественных изделий из кристаллических полимеров необходимо уметь

регулировать процессы развития различных кристаллических форм структуры и стабилизировать полученные желательные структуры. За последние годы здесь были получены существенные результаты.

Исследование влияния введения в полимер посторонних частиц показало<sup>85-87,22</sup>, что они, даже в небольшом количестве, могут существенно изменять надмолекулярную структуру аморфных полимеров, а также регулировать рост кристаллических структур. На рис. VII.8a и VII.8б показаны видимые в микроскоп структуры одного и того же полимера, закристаллизованного в отсутствие и в присутствии таких добавок. Ясно видно, что введение 1% твердых мелкодисперсных частиц индиго вызывает образование более мелких сферолитов и приводит к получению более однородной структуры. Изучение механизма действия этих добавок показало<sup>87,88,22</sup>, что они являются зародышеобразователями, т. е. веществами, вызывающими массовое образование собственных зародышей кристаллизации (рис. VII.8б), что и приводит к изменению хода процесса кристаллизации. Очень важным оказалось то, что введение зародышеобразователей значительно ускоряет процесс кристаллизации полимера, а также позволяет многократно расплавлять и кристаллизовать полимер, получая каждый раз практически один и тот же тип кристаллической структуры<sup>87,22</sup>. Это хорошо видно из образцов, представленных на рис. VII.9.

Таким образом, введение в кристаллический полимер (в его расплав или раствор) небольшого количества зародышеобразователя позволяет *регулировать* процесс кристаллизации и *стабилизировать* полученную кристаллическую структуру не только на длительный срок, что важно с точки зрения хранения изделий и их использования, но и при повторных переплавах полимера, т. е. стабилизировать желаемую структуру по отношению к процессу переработки, требующему плавления полимера<sup>22</sup>.

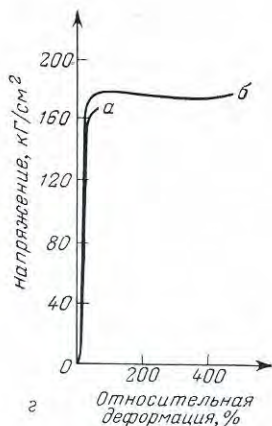
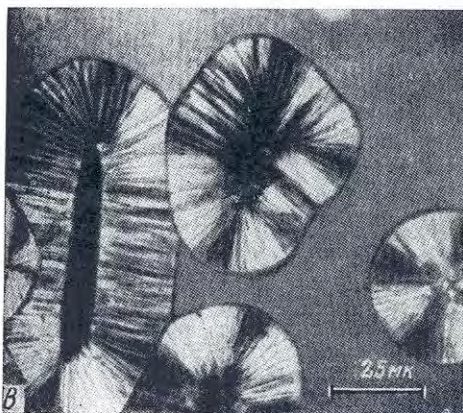
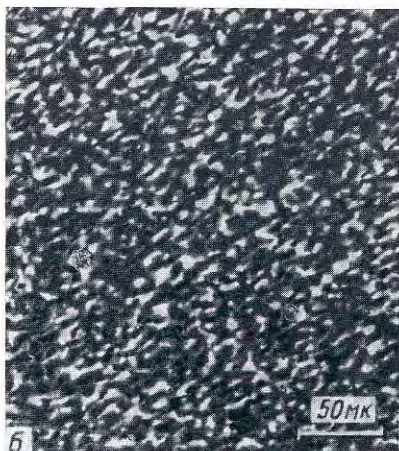
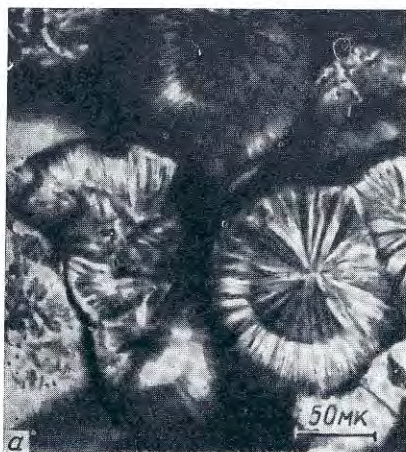
Регулирование кристаллической надмолекулярной структуры полимеров возможно, конечно, и рядом других приемов. Так, например, введение в полимер поверхностно-активных веществ существенно влияет на характер развивающихся кристаллических структур<sup>89</sup>.

Весьма интересным приемом воздействия на ход процесса кристаллизации является прививка к макромолекулам небольшого количества другого полимера, т. е. химическая модификация макромолекул присоединением к ним небольшого числа боковых цепных образований другой химической природы. Такая модификация макромолекул может существенно отразиться на ходе процесса кристаллизации и привести к возникновению других форм надмолекулярных структур<sup>90,91</sup>.

Все эти очень интересные вопросы структурообразования в кристаллических полимерах имеют еще и очень важное практическое приложение, так как разным структурам соответствуют различные комплексы свойств кристаллических полимеров (см. рис. VII.8a,

VII.8б и VII.8г). Поэтому регулирование надмолекулярной структуры кристаллических полимеров, по существу, является проблемой получения полимерных материалов с заданными свойствами.

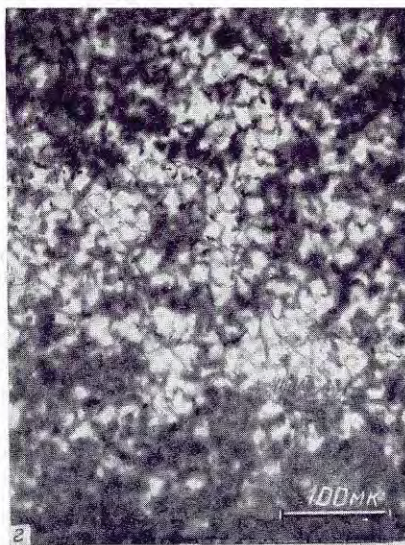
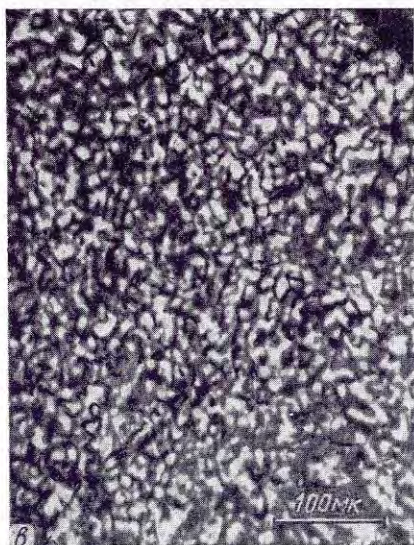
Рассматривая структуру кристаллических полимерных материалов, нельзя не остановиться также на том, что наряду с различными формами кристаллических структур в любом кристаллическом полимере неизбежно содержатся неупорядоченные или плохо упорядоченные области, которые обычно рассматривают как аморфные.



**Рис. VII.8.** Влияние введения зародышей структурообразования в полимер на его структуру и механические свойства <sup>87,22</sup>:

*a* — полипропилен без добавок (отраженный поляризованный свет); *б* — полипропилен с 1% индиго (отраженный поляризованный свет); *в* — картина кристаллизации изотактического полистирола на крупных частицах индиго, видимых на снимке как черные продолговатые полосы (проходящий поляризованный свет); *г* — диаграмма растяжения образцов *a* и *б*.





**Рис. VII.9.** Влияние введения зародышеобразователей на стабильность надмолекулярной структуры при переплавлении кристаллического полипропилена <sup>87</sup>:

*a* — исходный кристаллический полипропилен; *б* — образец «*a*», трижды переплавленный при 210° С; *в* — полипропилен, закристаллизованный в присутствии 1% мелкодисперсных частиц индиго; *г* — образец «*в*», трижды переплавленный при 210° С.

Во втором очерке уже указывалось, что в кристаллическом полимере действительно имеются аморфные области (незакристаллизовавшиеся пачки, глобулярные образования), но имеются и области несовершенного строения (аналогичные дефектам в низкомолекулярных кристаллах), являющиеся неотъемлемой частью кристаллической фазы (области поворота пачек в пластинчатых кристаллах и т. п.). Все эти неупорядоченные области вносят свой вклад в комплекс свойств кристаллического полимера, тем более значительный, чем больше их содержится в полимере. В частности, необходимо отметить, что именно их присутствие приводит к проявлению в кристаллическом состоянии полимера явления стеклования. Стеклование кристаллического полимера происходит вблизи области стеклования аморфного полимера того же состава (например <sup>92,93</sup>, изотактический кристаллический полистирол обнаруживает стеклование в той же области, в которой стеклует атактический аморфный полистирол) и в той или иной степени влияет на свойства. Можно утверждать, что стеклование кристаллического полимера всегда приводит к появлению хрупкости, вследствие чего рабочая область температур эксплуатации для кристаллических полимеров ограничена снизу температурой стеклования.

Любопытно заметить, что кристаллические полимеры, содержащие ничтожно малые количества неупорядоченных областей, также приобретают хрупкость при температурах, лежащих ниже области стеклования аморфного полимера того же состава и строения. Это обусловлено тем, что при таких низких температурах утрачивается подвижность сегментов (неупорядоченные области кристалла становятся застеклованными) и большие деформации оказываются невозможными вследствие разрушения тела.

Заметим, однако, что при низких температурах большие деформации кристаллических полимеров все же возможны, но не за счет молекулярных перегруппировок, а за счет скольжения и деформации больших элементов надмолекулярной структуры <sup>94</sup>.

## 2. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Особого внимания заслуживает поведение кристаллических полимеров при деформации <sup>95,96,41,15,59</sup>. Если приложить к образцу кристаллического полимера одноосно растягивающее напряжение, то обнаружится, что процесс растяжения до разрыва образца может быть четко разделен на три стадии (рис. VII.10). На первой стадии, отмеченной на рисунке цифрой I, условное напряжение (сила, отнесенная к единице площади начального поперечного сечения образца) прямо пропорционально деформации (относительному удлинению). Однако нельзя считать, что при этом выполняется закон Гука, так как значение модуля упругости заметно зависит от скорости деформации, а не является константой материала.

При достижении точки *A* (для разных полимеров ей соответствуют деформации от нескольких до многих десятков процентов) растягиваемый образец, бывший ранее однородным по своим поперечным размерам, внезапно становится неоднородным. В нем появляется так называемая «шейка», представляющая собой резкое сужение образца. С появлением «шейки» (в некоторых случаях двух и большего количества) начинается II стадия процесса растяжения, отличающаяся постоянством условного напряжения при непрерывно нарастающем удлинении образца. На этой стадии растяжения происходит постепенный переход всей остальной более толстой части

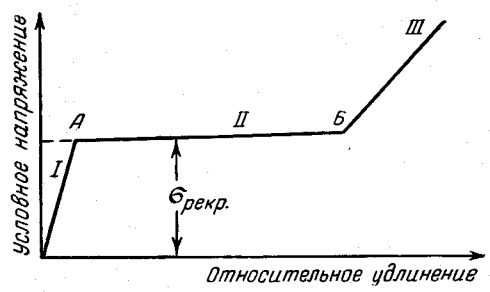


Рис. VII.10. График зависимости условного напряжения от относительного удлинения для кристаллических полимеров.

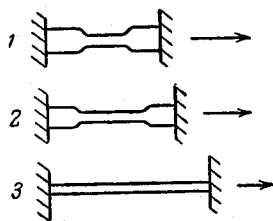


Рис. VII.11. Схема развития «шейки» при растяжении кристаллического полимера:

1 — возникновение «шейки»; 2 — развитие «шейки»; 3 — полное превращение исходного образца в «шейку».

образца в тонкую «шейку». На рис. VII.11 показано, как развивается «шейка». После окончания процесса развития «шейки», что соответствует точке *B* на рис. VII.10, весь образец снова оказывается однородным, но тонким. Последняя III стадия и состоит в растяжении такого тонкого образца вплоть до разрыва. Протяженность участка *AB* на рис. VII.10 сильно изменяется от полимера к полимеру. Обычно она простирается на сотни процентов. Величины удлинений на III стадии растяжения также весьма различны, достигая в некоторых случаях многих сотен процентов.

Следует еще раз подчеркнуть, что «шейка» возникает очень резко, скачком. Именно это и является причиной того, что зависимость условного напряжения от деформации обнаруживает в точке *A* (см. рис. VII.10) настоящий излом. Второй излом (в точке *B*) обусловлен внезапным прекращением процесса превращения исходной толстой части образца в «шейку» вследствие исчерпания непрерывного материала, что вызывает переход к процессу растяжения «шейки» в целом. Таким образом, график, изображающий зависимость условного напряжения от деформации, состоит из двух прямых и одной почти прямой линии, образующих непрерывную ломаную кривую.

Описанная картина растяжения соответствует случаю «идеального» кристаллического полимера. Реально наблюдаются иногда картины, очень близкие к идеальной, а иногда несколько сглаженные и искаженные картины. Причинами отступления от «идеальной» картины являются различные нерегулярности в строении цепных макромолекул (например, нарушения порядка чередования звеньев, появление разветвлений и пр.), а также недостаточно глубоко прошедшая кристаллизация, когда на картину растяжения кристаллического полимера накладывается картина растяжения аморфных областей образца.

Представляет значительный интерес более подробно ознакомиться со структурными превращениями при растяжении «идеального» кристаллического полимера. Рассмотрение растягиваемого образца в поляризованном свете сразу показывает возникновение в области «шейки» резко анизотропного материала. Таким образом, при растяжении изотропного кристаллического полимерного образца в момент образования «шейки» происходит структурное превращение вещества, которое имеет, как было указано, скачкообразный характер (точка А на рис. VII.10) и поэтому наводит на мысль о фазовом превращении полимера при его растяжении.

Если взять кусочек «шейки», вырезать из него новый образец и снова подвергнуть растяжению, то обнаружится резкая механическая анизотропия. При растяжении в направлении, совпадающем с направлением первичного растяжения, деформируемость образца окажется небольшой (десятки или сотни процентов). В случае растяжения в поперечном направлении образец вновь проявит способность к громадным деформациям (многие сотни процентов) и обнаружит опять три стадии растяжения, описанные выше.

Если остановить растяжение такого образца на II стадии, когда новая «шейка» еще сосуществует с остатком толстой части образца (являющейся «шейкой» первичного процесса растяжения), то окажется, что обе части оптически и механически анизотропны, но отличаются одна от другой расположением в пространстве — они повернуты относительно друг друга на  $90^\circ$ .

Таким образом, при растяжении анизотропного образца полимера происходит скачкообразное изменение направления ориентации, развивающееся без разрушения образца и без его поворота, как целого. Очевидно, такое явление может происходить только путем перестройки самой кристаллической структуры, так как поворот кристаллических областей также невозможен вследствие их взаимной связанности в одно целое.

Поэтому, в соответствии с понятием фазового превращения, такое скачкообразное изменение свойств вещества, происходящее путем скачкообразного изменения его структурных элементов, следует считать фазовым превращением. Конечно, это превращение обладает многими особенностями, но и само кристаллическое состояние полимеров особенное <sup>18</sup>.

Мы уже установили ранее, что как процесс кристаллизации, так и процесс плавления полимеров не являются простыми. Вследствие образования различных форм кристаллической надмолекулярной структуры, развивающихся одна из другой или одновременно, процесс структурообразования в кристаллических полимерах становится ступенчатым и приводит к образованию тела со сложной надмолекулярной структурой, в котором сосуществуют разные кристаллические элементы. Соответственно, при плавлении такого полимерного кристаллического тела происходит разрушение разных кристаллических форм при разных температурах или за различное время. Поэтому процесс плавления также имеет ступенчатый характер. Совершенно то же самое происходит и при фазовом превращении, вызываемом растяжением кристаллического образца полимера. Возрастание механического напряжения, приложенного к образцу, вызывает *ступенчатое разрушение кристаллической надмолекулярной структуры*, т. е. ее плавление, которое, в зависимости от ряда условий, может дойти до конца, т. е. до полного плавления кристаллического полимера с образованием аморфного полимера<sup>41,97</sup>, или только до определенной глубины распада кристаллической фазы, остановившись на том или ином уровне надмолекулярной кристаллической структуры<sup>42,98,22,20</sup>. Естественно, что одновременно с плавлением полимера, происходящим под действием внешних напряжений, может быть и в ряде случаев протекает обратный процесс ступенчатой кристаллизации. Очевидно, этот обратный процесс происходит там и тогда, где и когда этому не препятствуют приложенные механические напряжения. Не исключены также и прямые фазовые превращения одних элементов надмолекулярной структуры в другие под действием напряжений.

В качестве иллюстрации на рис. VII.12 показано видимое в микроскоп скачкообразное изменение структуры полимера в области перехода от исходного образца к его части, превратившейся в «шейку».

Отчетливо видно, что сферолитная структура исходного образца превратилась в фибриллярную структуру, ориентированную в направлении вытяжки. Граница между этими двумя формами структуры столь резка, что наличие скачкообразного перехода не вызывает никаких сомнений.

Для более глубокого понимания процесса структурообразования в кристаллических полимерах и процессов преобразования структуры при нагревании до плавления или при деформациях таких тел необходимо ясно представить себе физическую картину кристаллизующегося полимера и ее принципиальное отличие от картины кристаллизации низкомолекулярных веществ.

Как было показано на многочисленных примерах в очерке II, переход от предельно неупорядоченных форм до высших форм структурной организации в кристаллических полимерах происходит

через ряд последовательных стадий. На этом пути сначала образуются простейшие элементы структуры, представляющие собой линейные пачки макромолекул, которые затем кристаллизуются, в обычном смысле этого слова, с возникновением регулярной пространственной решетки и со скачком термодинамических функций состояния. Именно этот первый этап упорядочения в сложном

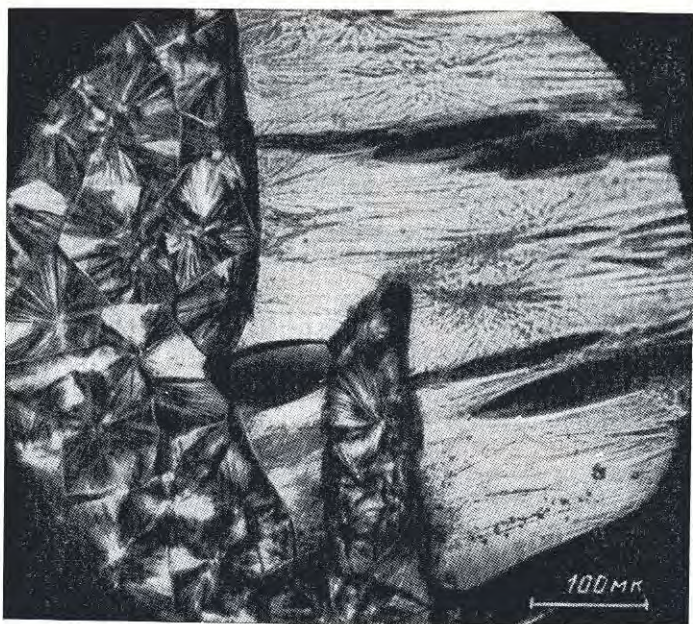


Рис. VII.12. Структура границы и «шейки» при растяжении сферолитного полипропилена (проходящий поляризованный свет)<sup>42</sup>.

многоступенчатом процессе структурообразования и регистрируется дифракционными и термодинамическими методами. При образовании остальных, более крупных форм кристаллической надмолекулярной структуры чрезвычайно характерным и важным является то, что все они возникают *путем упорядоченной агрегации более мелких частиц, а не путем присоединения отдельных макромолекул кристаллизующегося полимера к растущей грани кристалла*. Таким образом, в этих процессах структурообразования продолжается уменьшение свободной энергии системы и рост упорядоченности, но по мере укрупнения образований эти изменения непрерывно убывают. При этом рентгеноструктурная картина рассеяния под большими углами остается практически неизменной, но рассеяние под малыми углами и микроскопия обнаруживают соответствующий рост упорядоченности системы.

Рассматривая весь этот ряд ступеней процесса упорядочения структуры кристаллизующегося полимера, мы видим, что от простых явлений кристаллизации пачечной системы гибких макромолекул, происходящей как фазовое превращение первого рода, происходит переход к явлениям структурообразования, соответствующего образованию сложных микроконструкций. Если термодинамический смысл фазового превращения в пачках макромолекул очевиден, хотя само превращение осложнено малостью возникающей кристаллической области, состоящей из больших макромолекул, наличием внутренних напряжений в пачках и между ними, а также повышенной ролью поверхностных явлений, то образование микроконструкций из различных крупных элементов надмолекулярной структуры приводит к потере однородности и даже сплошности физического полимерного тела, что качественно изменяет природу превращения.

Принципиальным отличием кристаллизации полимеров от кристаллизации низкомолекулярных соединений является то, что по мере увеличения размера упорядоченной области в процессе структурообразования принимают участие все более и более крупные единицы структуры (пачки, фибриллы, пластины, сферолиты). Постепенно в процессе структурообразования частицы молекулярного размера уступают место образующимся последовательно частицам коллоидного, микроскопического и даже макроскопического размеров. Если применение термодинамических понятий, в частности понятия «фаза», понятно и просто на первой ступени кристаллизации, когда речь идет об упорядочении сегментов, т. е. частиц молекулярного размера, то, по мере увеличения размеров упорядочивающихся структурных единиц, положение усложняется утратой гомогенности, уменьшением тепловых эффектов, прогрессирующим затруднением установления равновесий и возрастающей ролью поверхностных явлений.

Иными словами, от явлений молекулярных происходит переход к явлениям коллоидным и даже макроскопическим.

Именно этим процессы упорядочения в кристаллизующихся полимерах принципиально отличаются от роста кристаллов низкомолекулярных веществ, где элементарный акт присоединения молекул или ионов вещества к растущему кристаллу остается неизменным на всем протяжении процесса кристаллизации и не зависит от размеров растущего кристалла (за исключением кристаллов сверхмалых размеров).

Следует заметить, что явления упорядоченного структурообразования наблюдаются и в типичных коллоидных системах, в частности, известны явления образования дендритов и так называемых тактоидов. Однако термодинамически такие процессы практически не рассматриваются вследствие малого изменения термодинамических параметров и трудности достижения равновесий. Тем не менее важность определения термодинамических понятий в применении

к подобным системам очевидна. Примером этого является вопрос о том, можно ли образование тактоида считать фазовым превращением. Во всяком случае, вряд ли этот процесс можно считать аналогичным обычным явлениям кристаллизации.

Этот вопрос имеет прямое отношение к процессу упорядоченного структурообразования в кристаллизующемся полимере. Если агрегация сферолитов в сферолитные ленты уже явно не имеет прямого отношения к привычному понятию о кристаллизации, то вопрос совсем неясен в случае агрегации пачек в пластины или фибриллы и далее, вплоть до образования единичных кристаллов или сферолитов.

Эта неясность отражает обычное положение в переходных областях, когда невозможно найти точные грани между переходящими друг в друга явлениями. Естественно, что терминология в таких случаях оказывается остро недостаточной.

Поэтому, учитывая привычность применения термина «кристаллизация» ко всем процессам упорядоченного структурообразования в кристаллизующемся полимере, мы будем пользоваться обычными терминами — *кристаллизация, плавление, рекристаллизация, фазовое превращение*, в первую очередь применительно к низшим ступеням упорядоченного структурообразования в кристаллизующемся полимере и лишь во вторую очередь к процессам образования или разрушения сложных надмолекулярных структур, имея в виду все вышеизложенное. Одновременно мы будем использовать термин «структурообразование» для описания всего комплекса явлений упорядочения как в кристаллических, так и в аморфных полимерах.

В связи с этими физическими и терминологическими замечаниями следует еще раз подчеркнуть необходимость критического применения термина «фаза» к полимерным системам. Примером этого является то, что одно и то же полимерное тело по одним своим свойствам должно рассматриваться как однофазная система, а по другим — как двухфазная. По тем же причинам одно и то же полимерное тело может вести себя то подобно аморфной фазе, то подобно кристаллической.

Возвращаясь к процессу преобразования структуры при растяжении кристаллического полимера, необходимо, прежде всего, обратить внимание на то, что в результате такого преобразования происходит не одно, а ряд превращений, которые мы (в соответствии с принятой терминологией) называем фазовыми превращениями. Если полимерное кристаллическое тело до деформации находилось в термодинамически равновесном состоянии, то после деформации оно может оказаться в неравновесном состоянии и в дальнейшем постепенно изменять свою кристаллическую структуру. Если же до деформации тело находилось в неравновесном состоянии, то в результате деформации возможно как приближение, так и удаление от состояния термодинамического равновесия.



Следовательно, процесс образования и развития «шейки» можно рассматривать как ступенчатое фазовое превращение одной кристаллической структуры в другую, т. е. как своеобразную рекристаллизацию<sup>41</sup> образца в силовом поле, развивающуюся ступенчато и достигающую той или иной глубины преобразования надмолекулярной структуры кристаллического полимера. Возникновение при этом очень медленно изменяющихся неравновесных состояний кристаллической системы дополнительно осложняет эту очень интересную и специфическую для полимера картину фазовых превращений.

Рассмотрим теперь несколько детальнее сам акт превращения исходного образца в растянутую «шейку».

Уже упоминалось, что растяжение кристаллизующегося полимера значительно ускоряет процесс кристаллизации и приводит к образованию анизотропного тела. Изучение плавления напряженных внешними силами таких анизотропных кристаллических полимеров показало, что воздействие внешних сил в направлении, совпадающем с направлением действия первичных сил (в процессе кристаллизации), приводит к повышению температуры плавления. Действие же сил в поперечном направлении вызывает понижение температуры плавления. Отсюда вытекает, что изотропный образец кристаллического полимера, в котором первичные кристаллические области расположены хаотически по всем направлениям, при действии на него внешнего одноосного растягивающего напряжения должен изменить свою температуру плавления весьма своеобразно. Поскольку первичные кристаллические области ориентированы хаотически, то ясно, что, в зависимости от их ориентировки по отношению к внешнему полю, их температуры плавления будут как повышаться (при благоприятной ориентации), так и понижаться (при неблагоприятной ориентации). Пока внешние напряжения не очень велики, т. е. пока понижение температуры плавления в наиболее неблагоприятном случае не вызывает еще плавления кристаллических областей при той температуре, при которой находится образец во время растяжения, а более крупные элементы «вторичных» надмолекулярных структур еще выдерживают эти напряжения и не разрушаются на более мелкие элементы, образец сохраняет свое исходное кристаллическое состояние, и процесс растяжения соответствует I стадии. Однако при достижении величин внешних напряжений, достаточных для распада структуры (точка А на рис. VII.10), начинается перестройка структуры. Именно в этот момент образуется «шейка», т. е. происходит ориентация структурных элементов в разрушенной кристаллической области, сопровождающаяся образованием новой кристаллической области, ориентированной самым благоприятным образом и поэтому стойко сохраняющей свое кристаллическое состояние.

Таким образом, возникновение «шейки» является сложным фазовым превращением неблагоприятно ориентированных

кристаллических микрообразований в новые благоприятно ориентированные по отношению к внешнему силовому полю образования. Из вышесказанного следует, что в случае достижения равновесий как в исходном, так и конечном состояниях, они ничем не отличаются друг от друга, кроме ориентации кристаллических микрообразований. Ясно, что при растяжении уже ориентированного кристаллического образца в направлении, поперечном первичному растяжению, происходит то же самое, но только в еще более четкой форме, так как в этом случае все кристаллические образования оказываются сразу в неблагоприятной ориентации по отношению к внешнему полю. В этом случае после снятия внешнего поля исходная и конечная фазы ничем не отличаются друг от друга (если в том и другом случае были достигнуты термодинамические равновесия), кроме поворота образца в пространстве.

Совершенно очевидно, что величина напряжения, приводящая к распаду и перестройке кристаллической структуры, существенно зависит от характера надмолекулярной структуры в исходном кристаллическом полимере. Поэтому соответствующее значение напряжения, называемого <sup>41</sup> *напряжением рекристаллизации* ( $\sigma_{\text{рекр}}$ ), определяется не только химическим составом и строением полимера, но и его физической структурой. Кроме того, естественно, что вследствие возникновения при рекристаллизации неравновесных состояний величина напряжения рекристаллизации зависит и от режима деформации. Эта зависимость усугубляется еще и тем обстоятельством, что распад элементов надмолекулярной структуры под действием напряжений происходит, как и всякий процесс разрушения, во времени.

Несмотря на зависимость напряжения рекристаллизации от режима деформации и структурной истории полимерного кристаллического тела, величина напряжения рекристаллизации является важной механической характеристикой кристаллических полимеров.

После окончания развития «шейки», на III стадии происходит нормальная деформация рекристаллизованного полимера, ничем не отличающаяся от растяжения анизотропного кристаллического полимера в направлении первичного растяжения. Таков механизм удивительного процесса деформации кристаллических полимеров.

В какой-то степени аналогичным процессу рекристаллизации, но весьма упрощенным является процесс переплавления льда под давлением. Если заморозить в цилиндрическом сосуде воду и давить на образовавшийся лед поршнем, имеющим сквозные каналы (рис. VII.13), то под давлением будет происходить сперва сжатие льда, а затем, когда температура плавления понизится до температуры опыта, начнется плавление льда, перетекание образовавшейся воды через каналы поршня в пространство с нормальным давлением и ее кристаллизация.

Следует подчеркнуть, что процесс развития «шейки», на первый взгляд, представляется необратимым. Это послужило причиной

того, что такой процесс растяжения кристаллических полимеров стали называть процессом холодного течения. Однако на самом деле вся деформация, развивающаяся на II стадии растяжения, оказывается полностью механически обратимой. Стоит только нагреть такой анизотропный образец до температур, близких к температуре плавления, как он начинает сокращаться и восстанавливать свою исходную форму и размеры.

Следовательно, эти большие деформации кристаллического полимера являются по своей природе высокоэластическими, но задержанными кристаллизацией полимера в деформированном состоянии. Они аналогичны вынужденной высокоэластической деформации стеклообразных полимеров. Задержка восстановления исходной формы вызвана фиксированием растянутых конформаций макромолекул в одном случае из-за стеклования, а в другом случае из-за кристаллизации. В обоих случаях достаточно большие напряжения, способные преодолеть межмолекулярное взаимодействие и разрушить надмолекулярные структуры в стеклообразном или кристаллическом полимере, вызывают развитие больших деформаций. Поэтому нет ничего удивительного, что развитие

«шейки» при деформации кристаллического полимера следует рассматривать как развитие вынужденной высокоэластической деформации, а напряжение рекристаллизации можно называть пределом вынужденной высокоэластичности. Нужно только подчеркнуть, что, несмотря на общность явлений, они глубоко специфичны для разных состояний полимера. В то время как в стеклообразном полимере в процессе вынужденной высокоэластической деформации фазовое состояние не меняется, в кристаллическом полимере происходит сложное фазовое превращение. Это различие приводит к скачкообразному характеру процесса при деформации кристаллического полимера, в отличие от более плавного изменения стеклообразного полимера.

Показанная на рис. VII.10 характерная кривая не всегда реализуется полностью у кристаллических полимеров. Процесс деформации кристаллических полимеров очень сильно зависит от температуры и молекулярного веса полимера<sup>99</sup>. На рис. VII.14 и VII.15 представлены эти зависимости. Как видно из графиков, при очень низких температурах образец разрушается на I стадии растяжения. Это связано с тем, что напряжение рекристаллизации возрастает с понижением температуры и становится больше прочности полимера. Поэтому разрушение происходит раньше чем начинается процесс рекристаллизации. С повышением температуры возникает «шейка», но так как напряжение рекристаллизации и прочность примерно равны, то разрушение происходит в процессе

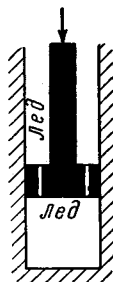


Рис. VII.13. Процесс переплавления льда под давлением.

развития «шейки». При еще более высоких температурах процесс деформации развивается полностью. Однако дальнейшее повышение температуры приводит к прогрессивному снижению напряжения рекристаллизации и прочности. В области температур, приближающихся к температуре плавления, когда роль аморфных областей начинает становиться заметной (напомним, что плавление происходит в интервале температур), кривая растяжения постепенно становится более плавной в точках изломов и приближается по форме к кривой растяжения высокоэластичного полимера.

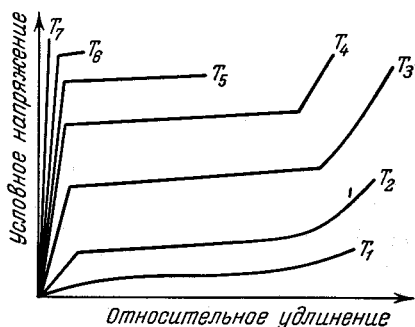


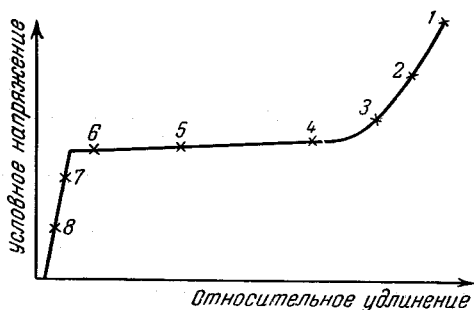
Рис. VII.14. Зависимость условного напряжения от относительного удлинения для кристаллических полимеров при разных температурах ( $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5 > T_6 > T_7$ ).

величиной деформации при разрыве (рис. VII.15). Чем меньше длина макромолекул, тем при более низком значении относительного удлинения произойдет разрушение образца. У низкомолекулярных образцов «шейка» вообще не появляется, и они хрупко разрушаются при малых деформациях (образцы 7 и 8 на рис. VII.15).

Эта кривая, общая для всего полимергомологического ряда, получила название характеристической кривой. Появление разветвлений в макромолекулах, недостаточная кристаллизация и другие отклонения от равновесных линейных кристаллических представителей данного ряда полимеров приводят к искажению характеристической кривой.

Рис. VII.14 и VII.15 позволяют делать важные практические выводы. Так, например, если желательно в процессе производства получить растянутый кристаллический полимер с высокой степенью ориентации (в производстве волокон и др.), то в случае систематических разрушений изделия в процессе вытяжки следует повысить температуру полимера при этом процессе. В этом случае (рис. VII.14) «шейка» будет развиваться легче, и процесс вытяжки пойдет без разрывов. Если же повышение температуры по техническим условиям нежелательно, то можно пытаться достигнуть того же результата заменой полимера на другой полимер того же строения и состава, но с более высоким молекулярным весом (см. рис. VII.15).

Последний вопрос, на котором следует остановиться в этом очерке, это вопрос о соотношении областей различной упорядоченности в кристаллическом полимере, т. е. на так называемом соотношении аморфных и кристаллических областей.



**Рис. VII.15.** Зависимость условного напряжения от относительного удлинения для кристаллических полимергомологов разных молекулярных весов (молекулярный вес убывает с возрастанием номера; крестик — соответствующая точка разрыва образца).

В зависимости от строения и состава макромолекул возможны различные глубины кристаллизации. Кроме того, нелегко достичь полного термодинамического равновесия процесса кристаллизации. Поэтому наряду со свойствами кристаллических областей полимера, как правило, определяющих общий комплекс свойств кристаллических полимеров, можно заметить и свойства неупорядоченных областей (так, например, уже указывалось, что в пределах кристаллического состояния в той или иной степени можно заметить явление стеклования, характерное для аморфных полимеров). Особенно сильно они проявляются вблизи области плавления кристаллических полимеров, когда соотношение упорядоченных и неупорядоченных областей в кристаллическом полимере начинает заметно изменяться в пользу последних. Значительное количество нарушений регулярности также способствует проявлению свойств аморфных полимеров.

\* \* \*

Кристаллизация полимеров связана с перемещением и установлением взаимного порядка цепных макромолекул и поэтому зависит от всего комплекса релаксационных явлений.

Гибкость макромолекул обуславливает неоднородность в распределении внутренних напряжений в кристаллических полимерах, что имеет своим следствием возникновение аномалий плавления и кристаллизации полимеров, особенно ярко выраженные у высокоэластичных полимеров.

Наличие разнообразных форм надмолекулярных кристаллических образований, сосуществующих в одном и том же образце или

развивающихся друг из друга с их постепенным укрупнением, приводит к потере однородности и сплошности полимерного тела, а также к дополнительным неравновесным процессам кристаллизации. Возникновение и разрушение различных форм надмолекулярной структуры приводит к ступенчатому характеру процессов кристаллизации и плавления полимеров.

Деформация растяжения кристаллических полимеров сопровождается своеобразным сложным фазовым превращением (развитием «шейки») и приводит к возникновению сильно анизотропных ориентированных материалов.

Механическое поведение кристаллических полимеров обладает качественными отличиями от аморфных полимеров, обусловленными свойствами сосуществующих различных кристаллических областей. Наличие в кристаллических полимерах неупорядоченных областей создает некоторые слабовыраженные явления, характерные для аморфных полимеров, но не является в общем случае определяющим. Влияние неупорядоченных областей более заметно у закристаллизованных эластомеров типа каучуков.

Регулирование и стабилизация надмолекулярной структуры кристаллических полимеров открывают пути получения кристаллических полимеров с оптимальными механическими свойствами.

# БОЛЬШИЕ ДЕФОРМАЦИИ И ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ

## 1. ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ

При увеличении величин и продолжительностей деформаций полимерных тел возникают длительно сохраняющиеся значительные изменения структуры полимеров, т. е. происходит изменение конформаций цепных макромолекул, их взаимного расположения, а также изменения различных форм надмолекулярной структуры. Строго говоря, эти процессы изменения структуры имеют место при любых деформациях, но если деформации малы, то с большой точностью можно считать структуру неизменной.

С большими изменениями структуры полимеров приходится встречаться в процессах развития вынужденных высокоэластических деформаций кристаллических и стеклообразных полимеров, при деформациях, близких к разрывной деформации, а также при различных видах механической обработки полимеров. Примерами хорошо известного влияния больших деформаций на структуру полимера является каландровый эффект, т. е. возникновение анизотропии свойств у каландрованного полимера, или получение ориентированных высокопрочных искусственных и синтетических волокон. Эти изменения структуры под действием внешних сил имеют весьма своеобразный характер в случае полимеров.

Если низкомолекулярная жидкость с асимметричными молекулами помещена в силовое поле, то на каждую ее молекулу действует пара сил, стремящаяся ориентировать ее определенным образом относительно направления поля. Этому ориентирующему действию поля противодействует дезориентирующее влияние теплового движения молекул. Окончательное состояние жидкости, т. е. степень ориентации ее молекул, определяется равновесием между действиями поля и теплового движения. Если учесть еще, что скорость установления ориентации определяется вязкостью жидкости, то этим, собственно говоря, исчерпывается механизм ориентационных процессов в низкомолекулярных жидкостях.

Совсем иначе протекает процесс ориентации в полимерном высокоэластичном или вязко-текущем теле, помещенном в силовое поле.

В этом случае, вследствие наличия малых и больших структурных элементов, возможны *два типа ориентации* (макромолекул в целом или их частей) <sup>100</sup>.

Для того чтобы ориентировать части цепных макромолекул, необходимо не только повернуть их, но и переместить известным образом, так как все они связаны в гибкие цепи, собранные в пачки или свернутые в глобулы, и могут поворачиваться только при одновременном некотором перемещении других частей.

Для создания полной ориентации *всех* участков макромолекул, т. е. для ориентации самих гибких цепных макромолекул, необходимо их перемещение *в целом*, возникающее при течении.

Таким образом, ориентация *участков* цепных макромолекул может быть осуществлена уже при высокоэластической деформации полимера \*, а ориентация цепных макромолекул требует перевода полимера в вязко-текучее состояние.

Отсюда следует, что ориентация участков цепных макромолекул связана с *обратимыми* высокоэластическими деформациями, в то время как ориентация цепных макромолекул в целом неизбежно связана с *необратимыми* деформациями, развивающимися при течении.

Поскольку вязкое сопротивление перемещению участков макромолекул значительно ниже сопротивления перемещению цепных макромолекул целиком, то скорости этих двух процессов ориентации резко различны. Поэтому при действии ориентирующих сил прежде всего развивается ориентация участков цепей, а затем и ориентация цепных макромолекул в целом. Это различие скоростей процессов ориентации полностью соответствует различию скоростей развития высокоэластической и необратимой деформаций, как это явно следует из изложенных ранее сведений о комплексе релаксационных явлений в полимерах.

Процесс ориентации участков цепных макромолекул, развивающийся при деформации, приводит к обеднению конформационного набора цепных макромолекул, т. е. к повышению их эффективной жесткости. Другими словами, ориентация участков цепных макромолекул приводит к выпрямлению и ориентации макромолекул в целом и, следовательно, к возрастанию величины одновременно перемещаемого участка. Повышение жесткости макромолекулы (рост сегмента) в процессе ориентации должно иметь своим следствием *самоторможение* ориентации и дезориентации, так как подвижность частей макромолекул при этом уменьшается. Поэтому предельно ориентированный полимер с полностью выпрямленными и ориентированными цепными макромолекулами должен потерять подвижность своих макромолекул, т. е. оказаться застеклованным анизотропным твердым телом.

\* В том числе и при вынужденной высокоэластической деформации.



Так, в процессе ориентации мягкий высокоэластичный полимер в принципе может быть превращен в жесткое стеклообразное тело. При этом уменьшается способность полимера к деформации и повышается температура стеклования.

Таким образом, мы еще раз видим, что потеря гибкости цепи ведет всегда к одним и тем же изменениям механических свойств, независимо от того, каким образом утрачена способность к изменению формы (вследствие ли охлаждения, кристаллизации, растяжения макромолекулы внешними силами и т. д.).

Однако получить такое механически застеклованное (вследствие полной ориентации выпрямленных цепных макромолекул) полимерное тело не совсем просто. Дело в том, что возрастание вязкости, происходящее в процессе выпрямления макромолекул при ориентации их участков, настолько велико, что дальнейшая ориентация становится невозможной даже при значительных временах действия сил. Повышение же величины ориентирующих сил быстро приводит к разрушению материала. Поэтому ориентирование цепных макромолекул полимера в целом необходимо практически производить в условиях пониженной вязкости полимера в *режиме течения*, когда перемещения больших цепных макромолекул совершаются достаточно легко. *После того* как ориентация достигнута, если желательно ее сохранить, необходимо повысить вязкость настолько, чтобы тепловое движение не могло дезориентировать структуру за достаточно большие промежутки времени.

Этих изменений вязкости добиваются обычно или изменением температуры, или введением и последующим удалением пластификатора.

Таким методом обработки полимера удается получить чрезвычайно высокоориентированные образцы, мало отличающиеся по степени ориентировки своих макромолекул от полимерных кристаллов. Однако такие системы являются термодинамически неустойчивыми, стремящимися к самопроизвольной дезориентации.

Большое значение в получении высококачественных ориентированных волокон и пленок имеет величина гибкости цепных макромолекул. Если гибкость высока, то процессы релаксации имеют широкий спектр скоростей, соответствующих быстрым движениям малых участков цепей, медленным движениям более длинных участков и очень медленным движениям цепных макромолекул в целом. Устойчивая ориентация макромолекул в таких полимерах невозможна, так как всегда в спектре релаксационных процессов найдутся такие, которые будут заметны при любой длительности наблюдения. Попытка же ускорить эти процессы (нагреванием или введением низкомолекулярного вещества) приведет лишь к ускорению дезориентации в целом. Поэтому в высокоэластическом состоянии полимеров получить устойчивые ориентированные структуры нельзя. В стеклообразном же состоянии полимеры с очень гибкими макромолекулами оказываются хрупкими, и, следовательно, пленки

или волокна в процессе ориентации будут легко ломаться. Таким образом, из аморфных полимеров с очень гибкими цепями нельзя получить устойчивое по своей структуре и достаточно упругое ориентированное изделие.

Если теперь обратиться к полимерам с очень жесткими макромолекулами, то в этом случае подвижность больших молекул ничтожна, и создать ориентированную структуру можно только путем растворения полимера (если это возможно), ориентации макромолекул в струе такого раствора и удаления растворителя в процессе течения. Полученный ориентированный полимер будет в принципе неравновесным, но практически неограниченно устойчивым, так как скорость дезориентации в твердом состоянии практически равна нулю (подвижность макромолекул отсутствует). К сожалению, в этом случае такие ориентированные структуры также оказываются недостаточно упругими, так как цепные макромолекулы очень жестки.

Таким образом, получение устойчивых и достаточно упругих ориентированных волокон и пленок требует разрешения противоречия между стремлением к устойчивости ориентации, следовательно, к понижению подвижности макромолекул, и стремлением к высокоэластичности, следовательно, к повышению подвижности макромолекул. Это противоречие нельзя снять в случае, когда в системе имеется только один тип релаксационных процессов, т. е. в низкомолекулярных системах. В случае же полимеров, как было показано, ни большая жесткость макромолекул, ни их высокая гибкость также не приводят к необходимому результату. Разрешение противоречия достигается в системах с не очень мягкими и не очень жесткими макромолекулами. В этом случае подвижность молекул в целом уже ничтожна, что обеспечивает устойчивость ориентации, но небольшая подвижность отдельных участков макромолекул еще достаточна для придания изделию необходимой упругости. Рыхлость упаковки таких макромолекул немало этому способствует.

Таким образом, спектр релаксационных процессов в таких системах, грубо говоря, распадается на две части — область очень быстрых процессов и область чрезвычайно медленных процессов. Первая обеспечивает упругость, а вторая — устойчивость ориентированных волокон и пленок.

Однако процесс ориентации макромолекул, реализуемый в наиболее чистом виде в процессе вязкого течения расплава или раствора полимера, сопровождающийся всем комплексом релаксационных явлений, характерных для перегруппировок макромолекул, — единственный процесс, приводящий к возникновению анизотропного полимерного тела.

В очерках, посвященных стеклообразному и кристаллическому состояниям полимеров, были рассмотрены процессы образования «шеек» при больших деформациях одноосного растяжения таких

твердых полимеров. Было отмечено, что исходный изотропный полимер, растягиваясь в «шейку», скачкообразно становится анизотропным, т. е. ориентированным. При этом как в кристаллическом, так и в стеклообразном полимерах, происходит скачкообразное преобразование надмолекулярной структуры путем ее частичного или полного разрушения, распрямления агрегированных друг с другом макромолекул и образования новой структуры, обладающей той или иной ориентацией своих элементов.

Следует еще раз подчеркнуть, что возникающие при такой ориентации большие деформации в значительной степени обратимы, а во многих случаях даже полностью обратимы, но лишь при соответствующем нагревании (см. Очерки IV и VII), в результате которого ориентированное вытяжкой тело восстанавливает в той или иной степени исходную форму и одновременно утрачивает ориентированное состояние.

Относительная устойчивость ориентированных в твердом состоянии полимеров обеспечивается отсутствием самостоятельной подвижности структурных элементов как в стеклообразном, так и в кристаллическом состоянии, что, как известно, имеет место при температурах, лежащих значительно ниже (соответственно) температур стеклования и плавления.

Более развитые надмолекулярные структуры кристаллических полимеров проявляют значительно большую способность к такого рода процессам ориентации, чем структуры стеклообразных полимеров, и обладают большей стойкостью ориентированной структуры. Это объясняется тем, что в случае кристаллических ориентированных полимеров устойчивость ориентации обеспечивается кристаллизацией.

При дезориентации необходимо затратить работу для разрушения надмолекулярных кристаллических структур, что и определяет устойчивость системы. Описанная ранее сложная структура кристаллических полимеров и их дефектность, наличие неупорядоченных областей допускают возможность значительных упругих деформаций. Таким образом, в кристаллических полимерах удастся достичь соединения устойчивости ориентации с необходимой упругостью. Однако глубокое развитие надмолекулярных структур на их самых высших стадиях (соединение пластинок в объемные кристаллы или крупные сферолиты и их агрегаты) резко ограничивает подвижность структурных элементов и снижает деформируемость ориентированных систем.

До недавнего времени были известны только описанные выше два типа перехода полимерных тел в ориентированное состояние (путем вязкого течения макромолекул и путем перестройки надмолекулярной структуры в твердом состоянии). Однако недавно был обнаружен третий тип процессов ориентации в полимерах. При растяжении полимера со сферолитной структурой оказалось возможным осуществление процесса растяжения с образованием

«шейки» и преобразования самих сферолитов в очень длинные волокнистые образования без потери границ между ними. Возможно, что такие растянутые (трансформированные) сферолиты не сохраняют свою внутреннюю структуру, но во всяком случае границы раздела между ними сохраняются.

Таким образом, в отличие от первых двух типов процесса ориентации, в которых исходная структура и конечная структура мало или совсем не связаны друг с другом (поскольку как при вязком течении, так и при рекристаллизации растяжением конечная структура определяется силовым полем, в котором находится полимер), в третьем типе процесса ориентации существует прямая связь между структурами исходного и ориентированного полимерного тела. Это проявляется, в частности, в том, что если осторожно нагреть такое ориентированное тело до температуры, лишь на несколько градусов не достигающей температуры плавления кристаллического полимера, то оно сокращается, восстанавливает исходные размеры и исходную структуру (восстанавливаются те же самые сферолиты).

Этот процесс ориентации, в основе которого лежит обратимая деформация крупных кристаллических образований, имеет, по-видимому, достаточно общий характер, так как он наблюдался на разных полимерах<sup>42,39,43,94</sup>.

Таким образом, можно сделать вывод, что возможны процессы ориентации, в которых более мелкие элементы надмолекулярной структуры, образующие сферолиты, а также единичные кристаллы, не изменяются в процессе растяжения и, более того, сохраняют свое взаимное расположение. Благодаря этому происходит трансформация крупных элементов структуры (сферолитов) от почти сферической формы до очень вытянутой формы только за счет взаимного перемещения пачек цепей или фибрилл, но без полного плавления структуры и без потери связности в пределах каждого сферолита.

Можно сказать, что в первых двух типах ориентационных процессов перестройка структуры происходит на макромолекулярном уровне, а в третьем — на уровне преобразования сконструированного из пачек и фибрилл сферолита, который от начала до конца остается отдельной структурной единицей. Поэтому, при получении ориентированных полимеров при помощи первых двух типов процессов ориентации, главное внимание необходимо обращать на сам процесс ориентации, так как он определяет окончательную структуру ориентируемого тела, а в третьем типе ориентационного процесса главное внимание должно быть обращено на подготовку структуры исходного полимера.

Следовательно, при производстве ориентированных материалов, например волокон, необходимо иметь в виду, что структура волокна может быть подготовлена еще до ориентации. Возможно, что структура ориентированного полимерного тела определяется еще

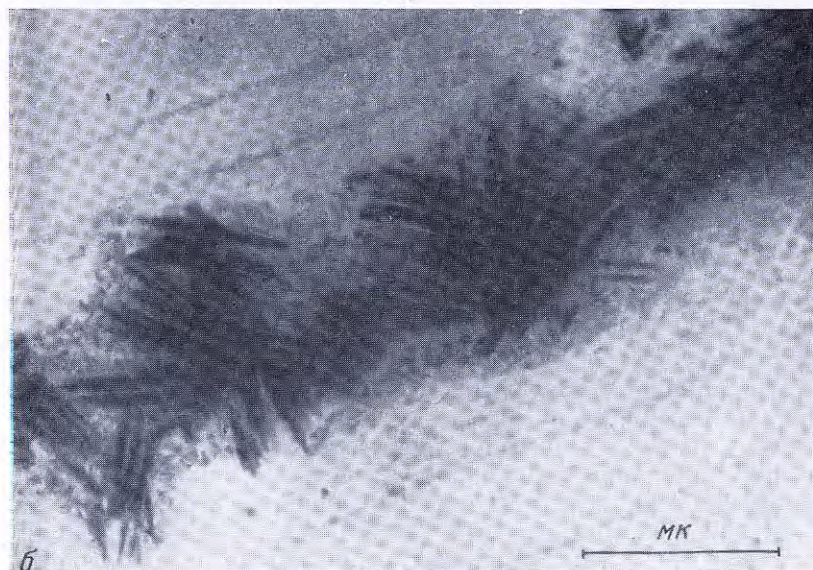


Рис. VIII.1. Дефекты ориентации волокон  $101'102$ :  
а — капроновое волокно; б — вискозное волокно (так называемое «сверхпрочное»).

в состоянии расплава или раствора полимера, или даже непосредственно в процессе полимеризации, если уже тогда возникают определенные элементы надмолекулярной структуры, сохраняющиеся при ориентации.

В заключение рассмотрения процессов ориентации в полимерах следует остановиться на вопросе о том, насколько совершенна ориентация структурных элементов в реальных ориентированных полимерных изделиях. Оказывается, что фактическая структура весьма неоднородна и весьма далека от совершенной. В качестве примера на рис. VIII.1а и VIII.1б показаны структуры двух высокоориентированных полимерных волокон. Отчетливо видны несовершенства ориентации, неоднородность волокна. Любопытно, что наряду с хорошо ориентированными участками, возникшими при разрушении и растяжении сферолитов, в отдельных местах волокна сохранились части фибрилл и их агрегаты. Все это еще раз заставляет подчеркнуть, что полимерные тела весьма неоднородны на всех уровнях своей структурной организации.

## 2. ОРИЕНТИРОВАННЫЕ АМОРФНЫЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

На первый взгляд, ориентированные аморфные и кристаллические полимеры имеют много общего. Действительно, полимеры в этих состояниях обладают твердостью, анизотропией свойств и значительной упорядоченностью в расположении макромолекул. В тех и других образуются надмолекулярные структуры и обнаруживаются явления, обусловленные их существованием. Возникает естественный вопрос о различии или тождестве аморфных и кристаллических ориентированных полимеров. Ответ на этот вопрос совершенно определенный: эти полимеры различаются, в первую очередь, фазовым состоянием. Поэтому под действием одноосных напряжений оба они стремятся к равновесию, но процессы, ведущие к нему, различны, как различны сами конечные фазовые состояния.

В свободном состоянии оба они неравновесны, но процессы дезориентации опять-таки различны, так как они протекают в различных фазовых состояниях, следовательно, в совершенно различных структурных образованиях, и ведут хотя и к изотропному состоянию, но в одном случае к аморфному, а в другом — к микрокристаллическому.

Одним из характерных различий процессов ориентации и дезориентации является возможность непрерывного их осуществления в аморфном полимере и принципиальная скачкообразность этих процессов в кристаллическом полимере.

Таким образом, два типа тел, весьма близких по характеру расположения малых частей цепных макромолекул, т. е. по структурным данным, резко расходятся по характеру термодинамического состояния. Мы видим здесь еще раз отсутствие соответствия

у полимеров между структурными и термодинамическими оценками состояния.

Различие термодинамических состояний у ориентированных аморфных и кристаллических полимеров ведет также к резкому отличию влияния времени на их свойства.

В то время как ориентированные кристаллические полимеры, до тех пор пока существует кристаллическая структура, могут изменяться с течением времени только (если пренебречь процессами дезориентации в неупорядоченных областях) в сторону еще большего упорядочения (рост вторичных кристаллических структур), ориентированные аморфные полимеры или переходят в кристаллическое состояние, если это термодинамически выгодно, или, что происходит гораздо чаще, дезориентируются\*. Повышение температуры и набухание, снижая вязкость аморфного полимера, ускоряют процессы дезориентации, в то время как на кристаллические полимеры эти факторы не действуют (если, конечно, температура остается ниже температуры плавления внутренне напряженного кристаллического полимера и доля аморфной фазы в закристаллизованном полимере не слишком велика).

Таким образом, все самопроизвольно идущие в ориентированных аморфных некристаллизующихся полимерах процессы приводят к дезориентации, т. е. приближают полимер к равновесному неориентированному изотропному состоянию<sup>103,104</sup>.

Следовательно, изделия из ориентированных аморфных и кристаллических полимеров должны различно реагировать на изменения физических и химических факторов, а также различно изменяться со временем. Кроме того, технологические процессы изготовления *анизотропных* полимерных изделий (искусственных волокон, некоторых видов пленок и т. д.) должны строиться в зависимости от того, в каком состоянии должно находиться изделие.

Поэтому совершенно необходимо знать, с каким состоянием полимера мы имеем дело в конкретных случаях. Обычно об этом судят по рентгенограммам и, к сожалению, принимают всякую картину рассеяния рентгеновских лучей, показывающую *упорядоченность* структуры, за доказательство микрокристаллического строения полимера. Однако мы видели, что структурные критерии могут *не совпадать* в случае полимеров с критериями термодинамическими. Следовательно, одна только геометрия расположения цепных макромолекул в пространстве не позволяет оценить направление

---

\* Если кристаллизация при растяжении возможна, но вязкость слишком высока вследствие ориентации или собственной жесткости макромолекул, то скорость кристаллизации ничтожна и система постепенно дезориентируется тепловым движением. Когда же вследствие дезориентации вязкость падает, то термодинамически равновесному состоянию обычно уже отвечает изотропное неориентированное состояние. Поэтому дезориентация идет до конца, и кристаллическая фаза не возникает. Возможны, конечно, более сложные соотношения между процессами дезориентации и кристаллизации.

самопроизвольных *процессов* в полимерах. Однако именно эти процессы определяют главные изменения эксплуатационных качеств анизотропных полимерных изделий.

Совершенно ясно, что истинное фазовое состояние полимера может быть определено термодинамическими методами. Тем не менее очень часто эти методы слишком трудоемки и экспериментально неудобны. Поэтому возникает потребность оценки состояния при помощи структурных методов исследования. Это оказывается возможным, если глубже проанализировать связь структуры с фазовыми переходами и силовыми полями.

Как известно, всякий фазовый переход неразрывно связан с изменением симметрии расположения структурных элементов вещества. При воздействии внешних силовых полей на хаотически расположенные структурные элементы эти элементы упорядочиваются. При этом степень упорядоченности определяется напряженностью силового поля, а характер упорядоченности и ее симметрия полностью определяются *симметрией наложенного поля*.

Таким образом, молекулы аморфного изотропного тела, помещенные в силовое поле, ориентируются в соответствии с направлением силовых линий этого поля, что приводит к возникновению структуры этого тела, обладающей элементами симметрии наложенного поля\*.

*Следовательно, появление новых элементов симметрии структуры не является обязательным признаком фазового перехода.* Однако фазовый переход *всегда* изменяет характер симметрии расположения структурных элементов тела.

Можно поэтому высказать утверждение, что изменения в симметрии расположения молекул могут быть вызваны либо внешними факторами (силовое поле), либо внутренними факторами (изменение фазового состояния вещества). Следовательно, если возникшая анизотропия свойств соответствует наложенному силовому полю, то очевидно, что фазовое состояние вещества осталось неизменным. Если же при наложении поля возникает анизотропия, не совпадающая со строением поля, *т. е. если элементы симметрии структуры тела отличаются от элементов симметрии внешнего поля, то это указывает на наличие фазового превращения*<sup>17</sup>.

Таким образом, если известна симметрия силового поля, то, определяя структурными методами исследования характер расположения макромолекул, можно определить, имеем ли мы дело с ориентированным аморфным или кристаллическим полимером. Однако практически возникает еще одно серьезное затруднение.

---

\* Этим пользуются, например, для изучения распределения механических напряжений в деталях. Определяя оптическую анизотропию, возникающую при действии на деталь механических сил, оценивают величины напряжений. Ясно, что такая оценка может быть точной лишь до тех пор, пока симметрия расположения молекул соответствует симметрии внешнего поля.



Вследствие малых скоростей процессов ориентации и дезориентации, т. е. вследствие исключительной медленности релаксационных процессов в полимерах, очень легко может произойти отставание изменений структуры от изменений силового поля. Так, например, поле может быть очень сильным и сложным, а структура будет соответствовать какому-либо его первоначальному значению. Наоборот, поле может быть полностью снято, а структура полимера будет еще длительно сохранять все особенности симметрии этого поля.

Поэтому, *если нет данных о том, что достигнуто состояние равновесия, отвечающее данному полю, то даже расхождение симметрий поля и структуры не может являться доказательством наличия фазового перехода.*

Отсюда следует, что если симметрия структуры полимера, истории деформации которого мы не знаем, отличается от симметрии поля, то это ничего не говорит о его фазовом состоянии. Особенно часто встречается попытка оценки фазового состояния анизотропного полимера, деформированного в прошлом и освобожденного от действия сил. В этом случае внешнее поле отсутствует, и аморфное тело должно быть *в состоянии равновесия* изотропным. Однако если оно неравновесно и скорость установления равновесия ничтожна, то такое аморфное тело сохраняет анизотропию, навязанную ему в прошлом действовавшим на него силовым полем. Между тем очень часто такую анизотропию ошибочно считают доказательством кристаллического строения.

Ясно, что если неизвестна история силовых воздействий, то для оценки фазового состояния необходимо дополнить структурные методы исследования термодинамическими.

Если же история силовых воздействий известна, то можно обойтись одними структурными методами. Поясним это примером.

Пусть полимер подвергался одноосному растяжению. Тогда симметрия ориентации соответствует возникновению оси симметрии бесконечного порядка.

Если посмотреть картину дифракции монохроматического пучка рентгеновских лучей, брошенного на такой образец перпендикулярно его оси симметрии, то на рентгенограмме обнаружится некоторое количество точечнообразных пятен, тем ближе напоминающих точки, чем лучше ориентированы макромолекулы образца.

Однако поскольку нам известно, что ориентация одноосная, то мы можем уничтожить влияние ориентации на рассеяние рентгеновских лучей вращением нашего образца вокруг оси, совпадающей с направлением пучка. В этом случае ось ориентации будет непрерывно изменять свое направление, и в среднем по времени картина дифракции должна быть тождественна картине дифракции неориентированного полимера. Действительно, вращение образца размывает точечнообразные пятна на рентгенограмме в кольца, полностью совпадающие с кольцами на рентгенограмме изотропного полимера.

Таким образом, можно специальным движением образца во время съемки уничтожить влияние ориентации, вызванной силовыми полями. При этом, конечно, характер движения образца должен соответствовать характеру симметрии поля таким образом, чтобы их влияния взаимно компенсировались по отношению к дифракции.

Если полученные этим способом рентгенограммы исследуемых анизотропных и изотропных образцов окажутся тождественными, то ясно, что никаких новых элементов симметрии (кроме внесенных силовым полем) нет и что мы имеем дело с аморфным ориентированным полимером. Именно такая картина наблюдается при съемке ориентированных и неориентированных целлюлозных нитей.

Если же, однако, эти рентгенограммы *не совпадут*, если на рентгенограмме анизотропного образца обнаружатся дополнительные интерференции или если радиусы колец не совпадут, то это будет являться несомненным доказательством того, что полимер изменил свое фазовое состояние, так как симметрия его структуры отличается от симметрии поля.

Этот метод структурного исследования фазового состояния особенно удобен для оценки фазовых превращений в процессе деформации полимера. Именно так была доказана кристаллизация натурального каучука при одноосном растяжении.

Все изложенное выше отчетливо показывает, как трудно оценить фазовое состояние полимера обычными структурными методами исследования. Между тем ошибочное представление об ориентированном полимере как о кристаллическом легко приведет в практических вопросах к очень неприятным последствиям. В этом случае окажется совершенно неожиданным постепенно развивающийся процесс дезориентации, приводящий к усадке (уменьшению длины) текстильных волокон и самопроизвольной деформации пленочных анизотропных изделий, требующих строгого сохранения их размеров в процессе эксплуатации.

Совершенно ясно, что именно эти неприятные последствия дезориентации требуют знания фазового состояния материала с тем, чтобы по возможности уменьшить скорость дезориентации в аморфных материалах. Именно благодаря возможности сделать аморфный сильно ориентированный полимер практически устойчивым и имеет смысл применять его в технических анизотропных изделиях.

Мы подробно остановились *на различии* ориентированных аморфных и кристаллических полимеров, упомянув только мимоходом об их сходстве. Теперь следует остановиться на этом вопросе подробнее.

Не следует думать, что хотя оба эти состояния полимеров обладают упорядоченностью, но, тем не менее, степень порядка в кристаллических полимерах обязательно выше, чем в ориентированных. Могут быть и обратные случаи.

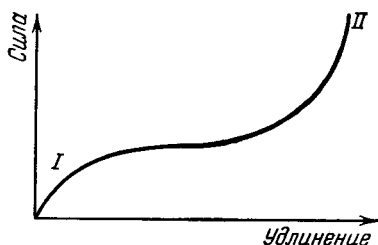
Так, например, атактический полистирол является аморфным полимером, не кристаллизующимся при всех известных в настоящее

время условиях. С другой стороны, некоторые белки дают макроскопические кристаллы с правильным ограничением и оптической анизотропией. Однако рентгенограмма стирофлекса (ориентированный полистирол) весьма похожа на рентгенограмму микрокристаллического тела, а обычная рентгенограмма такого белкового кристалла мало отличается от рентгенограммы простого жидкого тела. Следовательно, в стирофлексе малые участки цепных молекул упорядочены значительно лучше, чем в белковом макрокристалле. Что это может быть так, мы уже знаем из очерка II.

Этот пример лишний раз показывает, как расходятся у полимеров структурный и термодинамический критерии кристалличности и как необходимо для безошибочного понимания явлений различать свойства, связанные только с геометрическим расположением частиц, и свойства, определяемые направлением самопроизвольных процессов установления равновесия.

Уже упоминалось также о том, что как кристаллизация, так и ориентация приводят к потере полимером высокоэластических свойств и повышению его жесткости. В связи с этим весьма полезно рассмотреть изменение свойств двух полимеров (ориентирующегося и кристаллизующегося) в процессе растяжения с постоянной скоростью. В обоих случаях зависимость силы от удлинения будет изображаться S-образной кривой, схематически показанной на рис. VIII.2.

При малых удлинениях высокоэластичного полимера (область I на рис. VIII.2) развиваются релаксационные процессы перегруппировки частей гибких цепных макромолекул, приводящие к понижению модуля упругости. Поэтому график зависимости сила — удлинение в этой области выгнут выпуклостью вверх. Однако по мере развития удлинения и связанного с этим выпрямления макромолекул возрастает их эффективная жесткость и падает подвижность. Это имеет следствием постепенное прекращение релаксационных процессов и дальнейшего развития высокоэластической деформации. Если при этом не происходит кристаллизация, то такой ориентированный полимер становится очень жестким (вследствие прекращения перегруппировок частей макромолекул), что проявляется в резком возрастании силы, необходимой для дальнейшей деформации (область II на рис. VIII.2). Если же полимер кристаллизуется, то это немедленно вызывает повышение его жесткости, что приводит к тем же последствиям.



**Рис. VIII.2.** Зависимость силы от удлинения (растяжение с постоянной скоростью) для полимеров, ориентирующихся или кристаллизующихся в процессе растяжения:

*I* — область релаксационных явлений;  
*II* — область полной ориентации или кристаллизации.

Таким образом, резкий загиб графика зависимости сила — удлинение в сторону высоких значений сил обусловлен потерей цепными макромолекулами возможности реализации их гибкости. Причиной этого может быть как вызванное ориентацией механическое застеклование, так и кристаллизация. В этом отношении, как мы видим, ориентированный и кристаллический полимеры похожи друг на друга.

### 3. АНИЗОТРОПИЯ СВОЙСТВ И МЕХАНИЗМ РАЗРЫВА

При возрастании напряжений и деформаций обнаруживается чрезвычайно важное явление — разрушение полимерного тела.

К сожалению, в настоящее время еще не удалось ясно представить механизм разрушения даже простых по структуре тел. Однако удалось выяснить зависимость прочности от некоторых физических факторов.

Представим себе идеальную картину разрушения кристалла вещества, состоящего из малых молекул. Как известно, зависимость энергии взаимодействия соседних частиц в кристалле от расстояния между ними имеет вид, изображенный на рис. VIII.3. Если кристалл был бы построен очень точно, то при его растяжении *все* расстояния между соседними частицами изменялись бы одинаково, и в момент достижения критического расстояния между ними весь кристалл распадался бы одновременно, т. е. испарялся бы.

Следовательно, в таком чрезвычайно идеализированном случае соблюдалось бы определенное соответствие между величинами работы разрушения кристалла и теплоты его испарения. Однако вследствие возникновения дефектов реальная прочность всегда на несколько порядков ниже теоретического значения прочности, вычисленного по энергии решетки.

В случае полимеров разрушение должно происходить совсем иначе. Теплота испарения длинных цепных макромолекул намного превышает энергию химической связи. Поэтому при разрушении полимера не может быть и речи о *разделении* целых цепных макромолекул. Таким образом<sup>77-79,105</sup>, разрушение твердого полимера связано с разрывом цепных макромолекул по химическим связям\*.

Будет ли происходить разделение цепных макромолекул или их разрыв при разрушении материала, определяется, естественно, соотношением между энергиями, необходимыми для этих эффектов. Следует иметь, однако, в виду, что уже при довольно небольших длинах цепных макромолекул более легко происходит разрыв, а не разделение.

\* Ничего необычного в явлении разрыва химических связей при действии механических сил нет. Так, например, при разрушении алмаза происходит разрыв тех же самых химических связей, что и в случае разрыва органических полимерных макромолекул.

В связи с этим необходимо выяснить, почему так изменяются значения прочностей для различных полимеров, а также при переходе одного и того же полимера из одного физического состояния в другое. Казалось бы, что во всех органических полимерах, а также в алмазе разрываются одни и те же химические связи С — С, и, следовательно, прочности должны быть близкими. Тем не менее они чрезвычайно сильно различаются.

Аналогичное явление — резко пониженные реальные прочности по сравнению с их теоретическими значениями — наблюдается у всех кристаллов низкомолекулярных веществ. В этом случае понижение прочности на несколько порядков величины вызвано дефектностью строения кристаллов. Вследствие наличия дефектов происходит концентрация механических напряжений в отдельных микрообластях кристалла, приводящая к образованию микротрещин и к неодновременному его разрушению. Неодновременный же разрыв кристалла требует, конечно, значительно меньших величин сил.

Аналогичные причины падения прочности существуют и в полимерах.

Действительно, уже наличие в полимерах *двух резко различных типов взаимодействия между атомами*, а именно больших химических сил, действующих вдоль гибких цепных макромолекул, и малых сил межмолекулярного взаимодействия, должно приводить к крайней *неоднородности* распределения механических напряжений в изотропных аморфных полимерах.

В самом деле, напряжение вдоль цепной макромолекулы может достигать весьма высоких значений, в то время как уже при малых значениях напряжений, направленных перпендикулярно оси данного участка гибкой цепной макромолекулы, возникнет перемещение этого участка и отделение его от соседнего.

Отсюда сразу следует, что чем меньше подвижность цепных макромолекул, т. е. чем выше роль сил межмолекулярного взаимодействия, тем равномернее должно быть распределение напряжений.

Агрегация макромолекул, естественно, выравнивает в некоторой степени распределение напряжений внутри пачек, но создает дополнительную неоднородность вследствие образования более крупных и различных элементов структуры.

Таким образом, при застекловании материала, когда внутренняя свобода движений цепных макромолекул резко ограничивается, прочность материала должна быть выше, чем в высокоэластическом

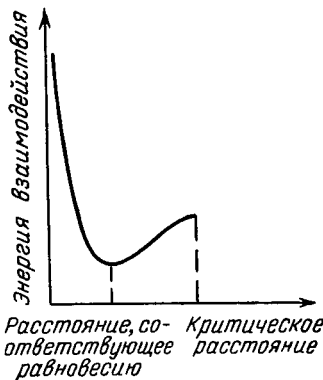


Рис. VIII.3. Зависимость энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними.

Рис. VIII.3. Зависимость энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними.

его состоянии. Опыт полностью подтверждает этот вывод. При этом, естественно, безразлично, чем обусловлена потеря подвижности цепных макромолекул и вызванная этим большая внутренняя слитность и однородность материала. Поэтому прочность полимеров повышается не только при их застекловании путем охлаждения, но и при механическом застекловании путем ориентации.

В последнем случае эффект упрочнения связан еще и с тем, что цепи химических связей при хорошей ориентации макромолекул располагаются приблизительно параллельно и однородно. Поэтому они рвутся в большей степени одновременно, чем в случае плохо ориентированных систем. Кроме того, при этом происходит концентрирование более прочных элементов структуры (химических связей) в *одном* направлении, что вызывает появление анизотропии прочности. Действительно, ориентированные полимеры, будучи упрочненными по отношению к разрушению под действием параллельных оси ориентации сил, оказываются ослабленными по отношению к разрушению под действием сил, направленных перпендикулярно оси ориентации (в условиях невозможности развития вынужденных эластических деформаций). Ясно, что это вызвано тем, что прочность в этих направлениях связана только с преодолением сил межмолекулярного взаимодействия.

Однако падение прочности в перпендикулярных оси ориентации направлениях очень часто не имеет серьезного значения для технического использования полимера, в то время как повышение прочности по направлению ориентации может быть решающим. Весьма важным примером этого является использование ориентированных полимеров в виде текстильных волокон. Таким образом, упорядочение структуры полимеров при ориентации имеет огромное прикладное значение.

Процесс повышения прочности полимеров при ориентации связан с упорядочением их структуры и уменьшением в связи с этим неоднородностей в областях, размеры которых сравнимы с размерами участков цепных макромолекул. В связи с этим возникает впечатление, что такое упрочнение должно происходить при любых деформациях, если гибкость цепных макромолекул не ограничена.

Однако в высокоэластическом состоянии существенное упрочнение получено быть не может. Действительно, в процессе деформации в малых областях (в пачках) начнет возникать повышенная упорядоченность, но наличие пачек цепных макромолекул, неориентированных в целом, приведет к тому, что высокая ориентация развиться не сможет. Они будут мешать друг другу упорядочиваться до тех пор, пока не начнется перегруппировка цепных макромолекул в целом, т. е. течение полимера.

Следовательно, эффект упрочнения действительно может быть достигнут вследствие растяжения полимера в высокоэластическом состоянии (и мы это постоянно наблюдаем), но он не столь значителен, как в случае ориентации путем процесса течения полимера,

и, кроме того, легко исчезает после прекращения действия сил, так как упорядоченность в малых областях пачек высокоэластичного полимера малоустойчива по отношению к тепловому движению.

Если полимер способен кристаллизоваться, то высокой степени упорядоченности можно добиться также путем создания ориентированных микрокристаллических элементов структуры. В этом случае также прочность может значительно увеличиваться\*.

Следовательно, *любое упорядочение* структуры полимеров приводит к более согласованному сопротивлению цепных макромолекул их разрыву. Чем упорядоченнее полимер, тем большее число макромолекул сопротивляется разрыву *одновременно и в равной степени*. Отсутствие же необходимой упорядоченности при наличии подвижности макромолекул (высокоэластическое состояние) ведет к их последовательному разрыву и резкому снижению прочности.

Учитывая все изложенное, не следует, однако, забывать, что разрыв любого полимерного тела осуществляется через развитие трещин аналогично разрушению любого твердого тела. Существенным отличием полимерных материалов является то обстоятельство, что сама структура материала может изменяться под действием высоких механических напряжений, развивающихся в острие трещины. Эти структурные изменения при таких больших деформациях полимеров ведут, как было показано в этом очерке, к ориентации, а следовательно, к упрочению полимера в зоне острия трещины. Поэтому если скорость ориентации превышает скорость роста трещины, то такое упрочение остановит рост трещины. Если же скорость ориентации слишком мала, то полимер разрушается. Таким образом, при достаточно быстром силовом воздействии полимер окажется недостаточно прочным (хрупкое разрушение при ударе), хотя при медленных воздействиях он будет достаточно прочным.

В случаях очень высокой скорости ориентационного упрочения полимер проявляет чрезвычайно высокую стойкость к удару и другим видам разрушения, например истиранию.

В случае ориентированных полимерных материалов их анизотропия прочности существенно влияет на распространение трещин. Трещины могут развиваться вдоль направления ориентации, в то время как в поперечном направлении их развитие сильно затруднено. Поэтому волокна, ориентированные пленки и даже массивные плоскоориентированные полимерные изделия всегда более прочны при растяжении вдоль оси или в плоскости ориентации, чем в других направлениях.

Заметим также, что само возникновение трещин является следствием характерной для полимеров неоднородности распределения

---

\* Хорошо развитая надмолекулярная структура, в принципе, способствует выравниванию напряжений и, следовательно, повышению прочности, но в случае неоднородности ее структурных элементов легко приводит к возникновению трещин в местах их контактов и к хрупкому разрушению.

напряжений, о которой речь шла выше. Разрывы химических связей в цепных макромолекулах, возникающие в зонах перенапряжений, и являются зародышами развивающихся в дальнейшем трещин<sup>78</sup>.

Рассмотрим теперь прочность высокоэластичных полимеров, например резин. В этом случае недеформированный полимер плохо упорядочен. Если кристаллизация невозможна (предположим, что резина сделана на основе некристаллизующегося каучука), то прочность резины низка, так как ориентационные процессы при ее растяжении дают лишь небольшой эффект (резина не способна к течению).

В случае же кристаллизующихся каучуков прочность резин оказывается высокой, так как в процессе растяжения образуются кристаллы, ориентирующиеся и растущие в определенном направлении. Вследствие такой кристаллизации происходит значительное упорядочение структуры резины, а также повышается взаимодействие между макромолекулами благодаря возникновению кристаллов.

Необходимо также еще упомянуть о возрастании прочности высокоэластичных полимеров при повышении скорости деформации, обусловленном динамическим стеклованием. Действительно, если скорость деформации больше скорости перегруппировок цепных макромолекул и их частей, то внутренняя подвижность структуры высокоэластичных полимеров не может проявиться, и материал выступает как более связанное целое. Естественно, что при этом напряжения легко выравниваются и передаются не только вдоль цепных макромолекул, но в какой-то степени и во всех других направлениях. Короче говоря, рост прочности при стекловании полимера охлаждением или при повышении скорости деформации обусловлены одними и теми же причинами, хотя сами явления различаются<sup>106</sup>. В самом же стеклообразном состоянии процесс разрушения развивается так, как было описано выше.

В этом разделе были рассмотрены только некоторые простейшие вопросы взаимосвязи упорядоченности макромолекул с прочностью полимерного тела. За последние годы представления о механизме разрушения полимерных тел получили значительное развитие на основе изучения общих закономерностей механического разрушения макромолекул и цепных химических реакций, которые вызываются возникающими при этом свободными макрорадикалами. Оказалось, что в основе процессов утомления высокоэластичных полимерных тел и их разрушения при многократных деформациях лежат *механохимические процессы*<sup>77-79</sup>. Поэтому для повышения длительности работы полимерных изделий, эксплуатируемых в режимах многократных деформаций (например, шин), необходимо обращать внимание на предотвращение возникновения механохимических процессов, а в случае их развития — на обрыв возникающих химических реакций<sup>78,79</sup>. Практическими путями осуществления



этого являются: правильное конструирование изделий, направленное на всемерное уменьшение напряжений в работающем изделии, создание наиболее однородных молекулярных и надмолекулярных структур (в целях обеспечения наименьших локальных перенапряжений) и введение в полимер небольших количеств веществ, активно уничтожающих свободные радикалы, т. е. так называемых ингибиторов свободных радикалов.

Изучение процессов разрушения твердых полимеров как в ориентированном, так и в неориентированном состояниях, также привело к развитию представлений о разрушении таких тел, как о *процессе* механохимического характера<sup>107-109</sup>. С. Н. Журкову и его сотрудникам удалось найти для случая одноосного растяжения количественную связь между напряжением, температурой, характеристиками структуры полимера и его долговечностью  $\tau$  (длительностью существования полимерного тела в напряженном состоянии до разрушения):

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}} \quad (1)$$

где  $\sigma$  — напряжение, предполагаемое постоянным;  $T$  — абсолютная температура;  $U_0$  — энергия активации разрушения в отсутствие напряжений;  $\gamma$  — структурно-чувствительная постоянная;  $\tau_0$  — одинаковая для всех тел постоянная, равная  $10^{-12}$ — $10^{-13}$  сек<sup>110-113</sup>. Из формулы (1) ясно видно, что чем выше напряжение или температура, тем меньше долговечность.

Оказалось, что  $U_0$  близка по своим значениям к энергии химической связи атомов в главной цепи валентностей макромолекулы и совпадает с величиной энергии активации процессов термической деструкции полимеров. Постоянная  $\gamma$ , как это отражено в ее названии, очень чувствительна к структуре полимерного тела и значительно изменяется для одного и того же полимера при любых его структурных изменениях, например при кристаллизации, пластификации и т. д. Чем больше постоянная  $\gamma$ , тем эффективнее ускоряет процесс распада полимерного тела приложенное извне или сохранившееся в теле внутреннее напряжение. Эта постоянная, по-видимому, отражает влияние структуры на распределение напряжений в теле. Чем более неоднородна структура, тем большие местные напряжения возникают в теле при одном и том же среднем напряжении. Естественно, что чем большие возникнут напряжения, тем раньше начнутся разрывы макромолекул в месте перенапряжения. Эти разрывы приведут к разрушению микрообласти полимерного тела, т. е. к возникновению микротрещины, развитие которой уже быстро разрушит тело на части. Таким образом, разрушение полимерных тел следует рассматривать как процесс термической деструкции, ускоренный механическими напряжениями<sup>108,109</sup>. Этот физически очень важный и принципиальный вывод требует ряда дальнейших глубоких исследований, в частности изучения

долговечности полимерных тел при переменных напряжениях, при сложных напряженных состояниях, влияния на долговечность особенностей молекулярной и надмолекулярной структуры и т. д. Некоторые результаты таких исследований можно найти в работах 114—116.

\* \* \*

При больших деформациях аморфных и кристаллических полимеров возникают ориентационные явления, и структура полимера изменяется. Это изменение структуры связано либо с высокоэластической деформацией (обычной или вынужденной), либо с течением материала, либо с ориентацией целых элементов надмолекулярной структуры. Скорости возникновения и исчезновения ориентации в этих случаях резко различны, и это дает возможность получения высокоориентированных упругих и прочных, практически устойчивых материалов.

В процессе ориентации аморфных полимеров, особенно при течении, происходит выпрямление цепных макромолекул, вызывающее утрату высокоэластических свойств и повышение вязкости вплоть до стеклования. Высокоэластические свойства могут быть восстановлены релаксацией материала после снятия действия силы.

Возникновение анизотропии и повышение однородности материала, происходящие в процессе ориентации, в особенности при течении, а также соответствующие изменения в условиях роста трещин приводят к повышению прочности материала в направлении ориентации.

Несмотря на внешнее сходство ориентированных аморфных и кристаллических полимеров, они находятся в разных фазовых состояниях. Это имеет следствием их принципиальное различие, выражающееся, в частности, в различии протекающих в них процессов ориентации и дезориентации, упорядочения и разупорядочения.

В основе процесса разрушения напряженных полимерных тел лежат механохимические реакции, т. е. цепные химические реакции, инициируемые свободными макрорадикалами, возникающими вследствие механического разрыва химических связей в макромолекулах. Разрушение полимерного тела следует рассматривать как локализованный в небольшой его части процесс термической деструкции полимера, значительно ускоренный действием механических напряжений.

## ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ И РАСТВОРИМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

**С**истемы, содержащие два компонента, один из которых полимер, а другой — низкомолекулярная жидкость, имеют очень большое значение. К таким системам относятся все растворы полимеров, студни и пластифицированные полимеры.

Действительно, введение в полимер пластификатора (низкомолекулярного вещества) широко применяется для целей переработки полимеров, а также улучшения комплекса их свойств, так как при этом понижаются температуры текучести и стеклования и значения модуля упругости. Следовательно, проблема пластификации есть не что иное, как проблема изучения свойств сильноконцентрированных растворов полимеров.

Разбавленные растворы полимеров весьма важны для исследовательских целей. В этих растворах цепные макромолекулы не взаимодействуют между собой (при достаточно малых концентрациях), и это позволяет изучать особенности строения и свойств самих цепных макромолекул<sup>117—119</sup>.

### 1. О СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ С РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Весьма интересным и важным вопросом является проблема получения однородной смеси полимера и низкомолекулярного вещества (растворителя).

Вследствие огромных размеров макромолекул полимеров скорость их перемещений (диффузия) чрезвычайно мала. Поэтому равновесие при смешении наступает через весьма продолжительное время. Следовательно, возникает очень длительный процесс перехода от разделенных полимера и растворителя к однородному раствору полимера. Поведение неравновесных и неоднородных двухкомпонентных смесей очень специфично и, к сожалению, до сих пор почти не исследовано, хотя сам процесс получения концентрированных растворов представляет значительный прикладной

интерес. Такие неравновесные и неоднородные растворы во многом напоминают типичные лиофобные коллоидные растворы, отличаясь от них *направлением процесса* не в сторону распада раствора на фазы, а в сторону гомогенизации.

Поведение же равновесных двухкомпонентных систем должно подчиняться термодинамическим закономерностям.

Таким образом, возникают совершенно различные классы явлений и закономерностей в зависимости от того, в каком состоянии находится система. Вполне естественно, что внимание первых исследователей этих систем было обращено именно на эти явления. Изучение таких систем показало, что состояние многих растворов полимеров через некоторое время становится неизменным и *не зависит от способа*, которым была получена эта система. Кроме того, тщательная проверка показала, что для таких систем соблюдается правило фаз, т. е. число сосуществующих фаз не превышает числа компонентов, увеличенного на 2.

В связи с этими результатами уже около 50 лет назад был сделан вполне правильный вывод, что такие растворы полимеров являются равновесными<sup>120,121</sup>.

Однако при дальнейшем развитии коллоидной химии, обратившей основное внимание на лиофобные растворы, этот вывод был забыт. Некритический перенос представлений, развитых при изучении лиофобных растворов, на растворы полимеров, а также то случайное обстоятельство, что из растворов полимеров изучались в основном растворы полимеров с жесткими макромолекулами (целлюлоза и ее эфиры), равновесие в которых устанавливается особенно медленно и трудно достижимо, привели к полной путанице представлений. В связи с этим еще 30 лет назад поведение растворов полимеров представлялось совершенно ошибочно и по существу не было сколько-нибудь ясной физической концепции, объясняющей их свойства.

Только в течение последних 30 лет вновь была выяснена истинная природа растворов полимеров. Теперь твердо установлено, что большинство разбавленных растворов полимеров состоит из отдельных цепных макромолекул, распределенных в растворителе, и что такие растворы являются равновесными и подчиняются законам термодинамики. Последнее обстоятельство позволило весьма глубоко вскрыть физический механизм растворения полимеров и поведения их растворов<sup>117,119,122-130,33</sup>.

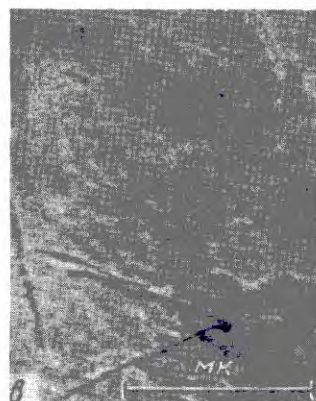
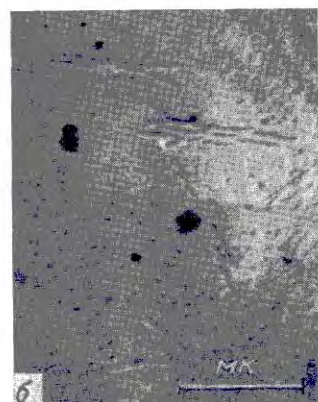
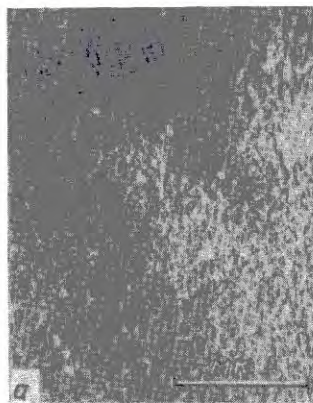
Однако уже в очень малоцентрированных растворах полимеров начинают возникать различные элементы надмолекулярной структуры, тем более четко выраженной, чем выше концентрация полимера.

Недавно удалось непосредственно наблюдать элементы надмолекулярных структур в растворах полимеров<sup>131,132,20</sup>. Применяя в качестве растворителей вещества, совершенно лишенные способности к кристаллизации и, следовательно, стеклющиеся при

охлаждении, например канифоль, можно получить раствор полимера в застеклованном состоянии. Не вызывает никаких сомнений то, что при быстром стекловании раствора он сохраняет структуру, соответствующую жидкому (текущему) состоянию. На рис. IX.1 показаны электронно-микроскопические микрофотографии поверхностей разлома таких застеклованных растворов при разных невысоких концентрациях полимера. На фотографиях хорошо видны элементы надмолекулярной структуры полимера.

Эти результаты были подтверждены и другим путем. Растворяя полимер в растворителе с низкой критической точкой и нагревая раствор выше критической температуры, получаем раствор полимера в газе, но той же плотности, как и исходная жидкость. Естественно предположить, что при этом переходе структура раствора не должна существенно изменяться. Разбивая ампулы с таким раствором в вакууме, удается расширить газ без возникновения границ раздела и получить отдельные частицы полимера, находившиеся в растворе. Рассмотрение этих частиц при помощи электронного микроскопа также показывает существование надмолекулярных структур в растворах. В частности, таким образом были получены<sup>132</sup> для раствора полибутилена в пропане (при 115° С) результаты, совершенно аналогичные описанным выше результатам исследования застеклованных растворов.

**Рис. IX.1.** Микрофотографии структуры поверхности разлома застеклованных растворов полибутилена в канифоли<sup>131</sup>. Концентрация полибутилена: а — 0%; б — 0,5%; в — 0,1%.



Пользуясь подобными же приемами, можно проследить и образование глобулярных структур в растворах полимеров (соответствующие микрофотографии приведены в очерке II на рис. II.3).

Конечно, и из полимеров можно получить настоящие лиофобные коллоидные растворы, раздробляя полимер в нерастворителе. Примерами могут служить латексы. Такие системы мы рассматривать не будем.

Перейдем теперь к процессу растворения. Хорошо известно, что линейные полимеры перед растворением сильно набухают, т. е. поглощают большое количество растворителя и резко увеличиваются при этом в объеме.

Обычно различают эти две стадии смещения полимера с растворителем, как существенно отличающиеся друг от друга. Между тем явление *набухания* линейных полимеров есть не что иное, как результат *влияния различия скоростей диффузии малых и больших молекул*.

Малые молекулы растворителя быстро диффундируют в массу полимера, в то время как большие молекулы полимера весьма медленно проникают в объем, занятый чистым растворителем, и, будучи длинными и гибкими, способны длительно сохранять связность и удерживать форму тела, подобную исходной форме, даже при большом количестве растворителя, продиффундировавшего внутрь полимерного тела.

Лишь через продолжительное время, когда пространственное разделение цепных макромолекул становится значительным, теряется их связность и исчезают остатки твердости исходного полимерного тела — происходит переход от набухания к полному смещению с растворителем, т. е. растворение.

Следовательно, набухание аморфных линейных полимеров перед растворением соответствует неравновесным переходным состояниям от несмешанных чистых полимера и растворителя к равновесному раствору, т. е. к их однородной смеси.

Можно поэтому сказать, что набухание является специфическим для полимеров проявлением замедленной кинетики смешения двух жидких фаз.

Перейдем теперь к термодинамическому рассмотрению условий, необходимых для образования однородной смеси (раствора) двух жидкостей.

Как известно, законы термодинамики требуют, чтобы самопроизвольно идущие изотермические процессы приводили при постоянном давлении к уменьшению термодинамического потенциала, а при постоянном объеме — к уменьшению свободной энергии.

Таким образом, изотермическое смешение двух жидкостей должно происходить либо с уменьшением термодинамического потенциала (при  $p = \text{const}$ ), либо с уменьшением свободной энергии

(при  $v = \text{const}$ )\*. Обе эти функции могут быть представлены в виде разности двух выражений, имеющих важное значение.

Действительно, термодинамический потенциал  $G$  и свободная энергия  $F$  могут быть записаны в следующем виде:

$$G = H - TS \quad (1)$$

$$F = U - TS \quad (2)$$

где теплосодержание \*\*

$$H = U + pv$$

Из этих уравнений следует, что в процессе смешения, когда соответствующая функция  $G$  или  $F$  убывает, должны выполняться условия:

$$dG = dH - T dS < 0 \quad (3)$$

или

$$dF = dU - T dS < 0 \quad (4)$$

Следовательно, процессу смешения благоприятствуют *положительные* тепловые эффекты, соответствующие  $dH < 0$  или  $dU < 0$ , и *увеличение* энтропии.

Поскольку растворение аморфного линейного полимера есть не что иное, как процесс смешения двух жидкостей (одной низкомолекулярной, а другой высокомолекулярной), то для понимания механизма процесса необходимо ясно представлять себе природу изменений внутренней энергии (или теплосодержания) и энтропии.

\* Первое и второе начало термодинамики

$$dQ = dU + p dv$$

$$dQ \leq T dS$$

(где  $Q$  — количество вводимой в систему теплоты;  $U$  — внутренняя энергия;  $S$  — энтропия;  $p$  — давление;  $v$  — объем;  $T$  — температура) приводят к неравенству  $T dS \geq dU + p dv$ . Если  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$ , то это неравенство может быть записано в форме  $d(U - TS + pv) \leq 0$  или  $dG \leq 0$ . Термодинамический потенциал  $G = U - TS + pv$ , иногда называемый свободной энергией при постоянном давлении, должен, следовательно, уменьшаться при всех естественных процессах, происходящих при постоянных давлениях и температурах. Если же процесс идет при  $T = \text{const}$  и  $v = \text{const}$ , то из I и II начал термодинамики следует, что во всех естественных процессах

$$d(U - TS) \leq 0$$

Следовательно, в таких процессах свободная энергия  $F = U - TS$  должна уменьшаться:

$$dF \leq 0$$

\*\* Из I начала следует, что количество введенной в систему теплоты равно при постоянных  $T$  и  $p$

$$(dQ)_{T, p} = d(U + pv) = dH$$

а при постоянных  $T$  и  $v$

$$(dQ)_{T, v} = dU$$

Поэтому  $dH$  и  $dU$  равны по величине и обратны по знаку тепловым эффектам изотермических процессов, идущих соответственно при  $p = \text{const}$  и  $v = \text{const}$ .

Для простоты рассмотрим процессы смешения с сохранением объема (изменения объема при смешении вызывают необходимость совершения некоторой положительной или отрицательной работы над системой и соответственно изменяют тепловой эффект).

Внутренняя энергия системы зависит от энергии взаимодействия частиц и их кинетической энергии. При изотермических процессах кинетическая энергия, определяемая температурой, не изменяется, и поэтому все изменения внутренней энергии связаны с изменением взаимодействия между частицами системы.

При смешении двух различных жидкостей энергия взаимодействия должна, вообще говоря, измениться, а следовательно, должна измениться и внутренняя энергия.

Пусть энергия взаимодействия грамм-молекулы жидкости *A* есть  $U_{AA}$ , а грамм-молекулы жидкости *B* —  $U_{BB}$ . Энергию взаимодействия молекул, содержащихся в смеси, обозначим через  $2U_{AB}$  (так как смешалось две грамм-молекулы) \*.

Если окажется, что  $U_{AA} + U_{BB} > 2U_{AB}$ , то это значит, что при смешении жидкостей внутренняя энергия увеличивается, т. е. необходимо подводить к системе теплоту для того, чтобы сохранять неизменной температуру. Следовательно, в этом случае теплота смешения отрицательна — протекает эндотермический процесс.

Соответственно, если  $U_{AA} + U_{BB} < 2U_{AB}$ , то теплота смешения положительна — процесс экзотермичен.

Наконец, если  $U_{AA} + U_{BB} = 2U_{AB}$ , то внутренняя энергия при смешении не изменяется, т. е. тепловой эффект отсутствует (атермический процесс).

Таким образом, знак и величина теплового эффекта полностью определяются суммой работ переноса частиц жидкости *A* из чистой жидкости *A* в смесь *AB* и частиц жидкости *B* из чистой жидкости *B* в смесь *AB* \*\*.

Ясно, что изменение состава и строения молекул существенно влияет на характер взаимодействия и, следовательно, на значения внутренней энергии.

Второй фактор, определяющий способность жидкостей к смешению, — это изменение энтропии. Хорошо известно, что вследствие

---

\* Под энергией взаимодействия мы понимаем разность между энергией системы изолированных частиц и энергией системы взаимодействующих частиц. Следовательно, чем больше нужно затратить энергии для перевода системы из состояния взаимодействия частиц в состояние изоляции частиц, тем больше энергия взаимодействия и тем ниже внутренняя энергия системы.

\*\* Действительно, знак и величина теплового эффекта определяются выражением  $U_{AA} + U_{BB} - 2U_{AB}$ , которое может быть написано в форме  $(U_{AA} - U_{AB}) + (U_{BB} - U_{AB})$ . Первый член этого выражения равен работе переноса грамм-молекулы чистой жидкости *A* в большое количество смеси, при условии, что каждая молекула переносится отдельно. Второй член дает аналогичную работу переноса грамм-молекулы чистой жидкости *B* в большое количество смеси.



теплого движения система непрерывно хаотически изменяет доступные ей расположения молекул, вследствие чего из всех возможных ее состояний, обладающих одной и той же энергией, чаще всего осуществляются (являются наиболее вероятными) те, которые могут быть реализованы наибольшим количеством расположений молекул в системе.

Поскольку наиболее вероятными состояниями являются те, в которых вещество рассеяно по всему объему, а не по частям его, то при смешении двух различных жидкостей энтропия всегда возрастает. Это означает, другими словами, что термодинамическая вероятность состояния однородной смеси намного выше вероятности состояния разделенных веществ.

Поясним это простым примером. Пусть смешивается  $n_A$  молекул жидкости  $A$  с  $n_B$  молекулами жидкости  $B$ . Таким образом, объем жидкости  $A$  содержит  $n_A$  мест, в каждом из которых может находиться молекула и каждое из которых фактически занято одной из молекул  $A$ . Аналогично, в объеме жидкости  $B$  содержится  $n_B$  мест, занятых молекулами  $B$ . Мы допустим также, что молекулы  $A$  и  $B$  имеют одинаковые объемы и форму.

Количество размещений  $n$  частиц по  $m$  местам равно, как известно,  $m(m-1)(m-2)\dots(m-n+1)$  или  $\frac{m!}{(m-n)!}$ . Однако некоторые из этих размещений, а именно те, в которых одинаковые молекулы просто переменены местами, следует считать за одно размещение. Поэтому если имеется  $n_A$  молекул одного сорта и  $n_B$  молекул другого сорта ( $n_A + n_B = n$ ), то нужно разделить общее число размещений на числа перестановок молекул каждого сорта между собой, т. е. на  $n_A!$  и  $n_B!$ . Окончательно получим число различных размещений равным

$$\frac{m!}{(m-n)! n_A! n_B!}$$

где  $n_A + n_B = n$ .

Термодинамическая вероятность  $W$ , связанная с энтропией  $S$  известным соотношением  $S = k \ln W$  ( $k$  — постоянная Больцмана), определяется как число размещений, осуществляющих данное состояние системы.

Вычислим теперь термодинамические вероятности состояний разделенных и смешанных жидкостей  $A$  и  $B$ . В случае разделенных жидкостей термодинамические вероятности  $W_A$  и  $W_B$  состояний чистых жидкостей  $A$  и  $B$  равны 1 (число различных размещений  $n$  одинаковых молекул по  $n$  местам). Соответственно этому и вероятность состояния разделенных жидкостей, равная произведению вероятностей состояний каждой жидкости, равна 1.

Термодинамическая вероятность состояния смеси равна числу различных размещений  $n_A$  молекул одного сорта и  $n_B$  молекул другого сорта по  $n_A + n_B$  местам, т. е.  $\frac{(n_A + n_B)!}{n_A! n_B!}$ .

Следовательно, изменение энтропии при смешении равно

$$\Delta S = k \ln \frac{(n_A + n_B)!}{n_A! n_B!} - k \ln 1 = k \ln \frac{(n_A + n_B)!}{n_A! n_B!} \quad (5)$$

Пользуясь известным приближенным выражением для факториала  $n! \approx n^n e^{-n}$ , находим:

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \ln \frac{(n_A + n_B)^{(n_A + n_B)} e^{-n_A - n_B}}{(n_A)^{n_A} \cdot e^{-n_A} \cdot (n_B)^{n_B} \cdot e^{-n_B}} = \\ &= k [(n_A + n_B) \ln (n_A + n_B) - n_A \ln n_A - n_B \ln n_B] = \\ &= -k n_A \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} - k n_B \ln \frac{n_B}{n_A + n_B} \end{aligned} \quad (6)$$

Замечая, что величины  $\frac{n_A}{n_A + n_B}$  и  $\frac{n_B}{n_A + n_B}$  равны молярным долям  $N_A$  и  $N_B$  жидкостей  $A$  и  $B$  в смеси, а величины  $n_A$  и  $n_B$  могут быть заменены величинами  $N v_A$  и  $N v_B$ , где  $N$  — число Авогадро, а  $v_A$  и  $v_B$  — числа молей смешиваемых жидкостей  $A$  и  $B$ , находим:

$$\Delta S = -R v_A \ln N_A - R v_B \ln N_B \quad (7)$$

где  $R$  — газовая постоянная, равная  $kN$ . Поскольку величины  $N_A$  и  $N_B$  меньше единицы, то мы видим, что  $\Delta S$  всегда положительна. Следовательно, энтропия смешения всегда положительна.

Поэтому тепловое движение вещества всегда смешивает вещества между собой, если только этому не препятствует слишком большой эффект поглощения тепла вследствие взаимодействия.

Таким образом, вопрос о том, будут ли две жидкости смешиваться или разделяться, решается соотношением между изменениями внутренней энергии и энтропии.

В связи с этим более 30 лет назад возникла серьезная дискуссия о том, что является определяющим для смешения — изменения внутренней энергии или энтропии<sup>133, 49, 126</sup>. Дело в том, что для идеальной смеси двух жидкостей энтропия смешения зависит только от чисел молекул смешивающихся компонентов, как это видно из формулы (6). Поскольку при повышении молекулярного веса одного из компонентов количество молекул этого вещества, содержащееся в некоторой навеске, уменьшается, то уменьшается и энтропия смешения заданных весовых количеств компонентов. Действительно, из уравнения (6) легко получить (полагая  $n_A \rightarrow 0$  при постоянном  $n_B$ ), что

$$\lim_{n_A=0} \Delta S = 0 \quad (8)$$

В то же время рост молекулярного веса одного из компонентов без изменения его состава не влияет на изменение внутренней энер-

гии при смешении, так как весовые количества компонентов, а следовательно, количество и качество взаимодействующих между собой групп не изменяется.

Таким образом, согласно изложенным представлениям при смешении постоянных весовых количеств двух жидкостей энтропия их смешения неограниченно уменьшается с повышением молекулярного веса одной из них, в то время как тепловой эффект остается неизменным, если только изменение молекулярного веса производится без изменения химического состава молекул.

Из этого соображения сразу следует, что по мере такого повышения молекулярного веса значение члена  $T\Delta S$  в выражении (4) для изменения свободной энергии при смешении двух жидкостей должно становиться все меньшим и меньшим по сравнению со значением изменения внутренней энергии  $\Delta U$ .

Поэтому казалось бы, что, в случае таких высокомолекулярных веществ, как полимеры, изменение свободной энергии при растворении должно практически целиком определяться изменением внутренней энергии. Эти и аналогичные рассуждения и привели к упомянутой выше серьезной дискуссии по вопросу о том, действительно ли процесс растворения полимеров полностью регулируется значениями изменений *внутренней энергии*. Для разрешения вопроса были поставлены экспериментальные исследования растворимости ряда важнейших полимеров, а именно — целлюлозы и ее производных, ряда белков и др.

К сожалению, неудачный выбор объектов исследования привел к ошибочному выводу о том, что действительно растворение полимеров полностью определяется изменением внутренней энергии.

В результате этого все данные о растворимости и совместимости полимеров долго рассматривались в свете этого неправильного представления. Ошибка в исходном взгляде на процессы растворения полимеров повлекла за собой множество ошибок в понимании обнаруженных позднее явлений в растворах полимеров, что привело в конце концов к весьма физически противоречивой и нечеткой картине поведения полимеров при растворении.

Весьма удивительным является то, что многие хорошо известные факты прямо указывали на ошибочность основного положения о приближенном равенстве изменения свободной энергии изменению внутренней энергии. Так, например, если бы это положение было бы верным, то внутренняя энергия системы полимер — растворитель могла бы при растворении только уменьшаться [см. уравнение (4)]. Это значит, что возможными были бы *только экзотермические процессы* растворения. Однако было хорошо известно, что натуральный каучук растворяется в бензоле с *поглощением* теплоты, что явно опровергало всю концепцию. Тем не менее этот и другие столь же очевидные факты либо игнорировались, либо объяснялись при помощи сложных и искусственных спекулятивных представлений.

Почему же все-таки приведенное выше рассуждение, кажущееся на первый взгляд весьма последовательным, ошибочно? Почему опыт подтвердил его для ряда полимеров? Не может ли быть, что это рассуждение все же имеет силу для какой-либо группы полимеров? Таковы вопросы, на которые необходимо теперь ответить.

В настоящее время мы уже знаем, что случайные полимеры, выбранные для проверки соотношения  $\Delta F \approx \Delta U$ , обладали одним общим свойством — цепные макромолекулы этих полимеров весьма жестки. В то же время полимер, на примере которого было обнаружено явно аномальное поведение при растворении, а именно каучук, имеет более гибкие макромолекулы. Таким образом, опыт подтвердил, лишь, что растворение полимеров с жесткими макромолекулами (но не любых полимеров!) определяется в основном изменением внутренней энергии. Однако мы увидим ниже, что даже и в этом случае роль энтропийного члена не столь мала, как это кажется. Следовательно, результаты экспериментов были необоснованно перенесены на все полимеры, в то время как они относились только к узкому классу полимеров с жесткими макромолекулами.

Из изложенного вытекает вывод, что возможность или невозможность растворения полимера\* с жесткими макромолекулами можно определить по знаку теплового эффекта при растворении его самых низкомолекулярных гомологов. Однако в случае полимеров с гибкими макромолекулами, растворяющихся даже с поглощением тепла, определяющим должно быть изменение энтропии при смешении.

Перейдем теперь к главному вопросу, почему энтропия смешения полимера с низкомолекулярной жидкостью может быть столь большой, т. е. в чем ошибка рассуждения, основанного на использовании формулы (6), приводящего к выводу о том, что для полимеров  $\Delta S$  близко к нулю.

Эта ошибка состоит в пренебрежении гибкостью, размерами и формой макромолекул полимера.

Формулы (5) и (6) получены при допущении, что молекулы любой из смешивающихся жидкостей занимают в жидкостях одинаковые объемы кубической формы. Это, в частности, позволило нам считать число доступных молекулам мест равным общему числу молекул.

Следовательно, если молекулы различаются по размерам или по форме, то количество их расположений в смеси не будет равно полученному нами при выводе формул (5) и (6).

Можно показать, что в случае размещений жестких палочкообразных молекул среди маленьких близких к шарам или кубикам

---

\* Мы отвлекаемся здесь от кинетики растворения. Следует иметь в виду, что вполне возможен случай, когда растворяющийся принципиально в данном растворителе полимер оказывается фактически совершенно нерастворимым вследствие ничтожной скорости процесса растворения.

молекул (если размеры малых молекул равны толщине палочкообразных молекул) количество размещений намного превышает число размещений такого же числа одинаковых кубиков двух сортов.

Следовательно, даже в случае растворения жестких цепных макромолекул в низкомолекулярном растворителе, изменение энтропии при смешении *больше*, чем дает формула (6).

Однако несравненно большее значение имеет гибкость полимерных молекул. Благодаря гибкости большая длинная молекула может расположиться среди маленьких молекул огромным количеством способов, намного превышающим число расположений жесткой молекулы того же размера<sup>134-136</sup>.

Действительно, когда такая гибкая макромолекула окружена подобными же другими гибкими макромолекулами, то они мешают друг другу. Каждая из них принципиально может принять множество различных изогнутых форм (конформаций) и в процессе теплового движения фактически их реализует. Однако, когда одна из макромолекул приняла какую-то конформацию, то соседние цепные макромолекулы уже не могут находиться в тех конформациях, которые проходят в пространстве через области, занятые звеньями первой макромолекулы. Поэтому хотя каждая макромолекула с течением времени примет любую конформацию, но вся система цепных макромолекул полимера не может иметь произвольные комбинации конформаций слагающих ее макромолекул. Реальны лишь те комбинации конформаций, в которых цепные макромолекулы не мешают друг другу.

При переходе в раствор большие молекулы раздвигаются и перестают мешать друг другу, вследствие чего ранее запрещенные комбинации конформаций становятся реализуемыми. Соответствующий расчет показывает значительное увеличение энтропии смешения (обусловленное именно этим эффектом), достигающей значений, превышающих значения идеальной энтропии смешения, даваемых формулой (6), *в сотни и тысячи раз*.

Огромные значения энтропии растворения полимеров делают во многих случаях несущественным знак теплового эффекта при растворении, так как изменение внутренней энергии оказывается незначительным по сравнению с изменением энтропии. Этим легко объясняется, например, эндотермическое растворение каучука в бензоле. Тем не менее не следует делать обратную ошибку и полностью пренебрегать ролью взаимодействия. Оба фактора могут серьезно влиять на растворение полимера. Все зависит от степени гибкости макромолекулы и характера взаимодействующих групп полимера.

Весьма своеобразным и очень важным моментом является *возможность влияния взаимодействия* между макромолекулами полимера и растворителя *на гибкость* цепных макромолекул.

Поскольку гибкость цепных макромолекул зависит от степени свободы внутреннего вращения, то очевидно, что изменение сил

взаимодействия при растворении может значительно влиять на гибкость цепных макромолекул. Поэтому, если тепловые эффекты при растворении велики, то можно ожидать изменения гибкости в любую сторону. Поэтому возможны случаи нерастворения полимеров при экзотермической растворимости их низкомолекулярных гомологов. В этом случае, вследствие серьезного изменения характера взаимодействия между молекулами (проявляющегося в значительном положительном тепловом эффекте при смешении растворителя с мономером), цепные макромолекулы могут стать значительно более жесткими в растворе по сравнению с их жесткостью в чистом полимере. Такое повышение жесткости может настолько снизить число конформаций макромолекул в растворе, что сделает более вероятным состояние разделенных растворителя и полимера. Тогда если  $|dU| < |TdS|$ , то растворения не будет, и смесь всегда стремится разделиться.

Следовательно, наличие гибкости макромолекул полимеров может вызвать, с одной стороны, их растворимость при явно невыгодных энергетически условиях взаимодействия, а с другой стороны, — нерастворимость при явно выгодных взаимодействиях. Поэтому знак теплового эффекта и наличие растворимости низкомолекулярных гомологов не являются решающими для растворимости полимеров.

Резюмируя все сказанное, мы видим, что растворимость аморфных полимеров в низкомолекулярных жидкостях, или, что то же, совместимость их с пластификаторами, определяется изменением свободной энергии, т. е. соотношением между изменением внутренней энергии и энтропии при смешении. При этом если гибкость полимерных молекул меняется при растворении, то повышение жесткости макромолекул может приводить к резкому уменьшению энтропии смешения, а их размягчение — к увеличению энтропии смешения. Это влияние взаимодействия между полимером и растворителем на гибкость цепных макромолекул вносит чрезвычайно богатое разнообразие в свойства растворов полимеров и нарушает связь между растворимостью низкомолекулярных и высокомолекулярных полимергомологов. Единственное, что можно утверждать, это то, что если мономер не растворяется, то полимер наверное не растворится.

Выяснив, таким образом, огромное значение гибкости цепных макромолекул для растворимости полимеров, мы считаем полезным рассмотреть этот вопрос с другой стороны. В самом деле, вместо учета гибкости цепных макромолекул можно считать отдельные их отрезки за единицы, перемешивающиеся с молекулами растворителя. Однако в этом случае необходимо, конечно, считать эти отрезки в некоторой степени связанными между собой, так как они образуют цепные макромолекулы. Совершенно ясно, что энтропия смешения таких отрезков (если их предположить совершенно свободными) с растворителем будет огромна по сравнению с энтропией

смещения того же количества отрезков, соединенных в жесткие цепи, так как это соединение уничтожает множество размещений. Поэтому, если менять степень связи отрезков между собой, т. е. переходить от жестких цепных к гибким цепным макромолекулам, то число их размещений среди молекул растворителя будет быстро возрастать, оставаясь, конечно, меньшим числа размещений совершенно свободных («отрезанных») участков цепных макромолекул.

Поскольку случай независимых отрезков соответствует смешению двух низкомолекулярных жидкостей, то мы видим, что гибкие полимеры с этой точки зрения располагаются между низкомолекулярными жидкостями и полимерами с жесткими макромолекулами.

Необходимо подчеркнуть, что эти рассуждения относятся к смешению двух жидких веществ в заданных весовых количествах. Поэтому *числа* молекул изменяются при переходе от полимеров с жесткими цепными макромолекулами к идеализированной жидкости из независимых отрезков молекул. Можно сказать, что полимеры с гибкими макромолекулами ведут себя в растворах так, как если бы они обладали идеальной энтропией смешения, но зато меньшим молекулярным весом (при том же весовом количестве). Этот кажущийся молекулярный вес тем меньше, чем выше гибкость макромолекул. Так мы снова пришли к понятию эквивалентной величины — сегмента. Совершенно очевидно из изложенного, что размеры сегмента заключены между размерами звена и цепи.

Таким образом, оценивая каким-либо способом изменение энтропии полимера при растворении, можно получить сведения о степени гибкости цепных макромолекул. Для оценки изменений энтропии при растворении можно воспользоваться любым термодинамическим свойством, зависящим от энтропии. В частности, в очерке III нами было показано, как можно оценить размер сегмента макромолекулы при помощи измерений понижения давления пара растворителя над раствором или осмотического давления. Теперь мы можем уверенно сказать, что аномальные понижения упругости пара или аномально высокие осмотические давления в случае растворов полимеров обусловлены исключительно высокими значениями изменения энтропии при растворении полимеров, т. е. неразрывно связаны с *гибкостью* цепных макромолекул.

В связи с этим для изучения гибкости макромолекул особенно интересны атермические системы полимер — мономер, в которых изменение свободной энергии точно равно изменению величины  $TS$ . Одной из таких хорошо изученных систем<sup>49</sup> является раствор полиизобутилена в изооктане (2,2,4-триметилпентане). Эксперимент показал, что в таком растворе в полной мере проявляются все аномалии свойств полимерных растворов и что энтропия смешения имеет огромную величину. Следовательно, на этом примере было *прямо* показано влияние гибкости цепных макромолекул полимеров на аномалии их растворов. Совершенно ясно, что при тождественной структуре звеньев макромолекул полимера и

молекул растворителя никакие энергетические эффекты, в том числе и сольватация, не могли иметь какого-либо значения.

Рассмотрев так подробно молекулярный механизм растворения полимера, мы можем теперь вернуться к общему соотношению (4). Легко видеть, что чем выше температура, тем больше значение члена  $TdS$ . Следовательно, если при некоторой температуре полимер не растворяется, т. е. если  $dU - TdS > 0$ , то повышением температуры можно изменить знак неравенства на обратный, и тогда полимер растворится\*. Очевидно, что этот переход от растворимости к нерастворимости имеет обратимый характер. Поэтому, повышая и понижая температуру, можно неограниченное число раз растворять полимер и высаживать его из раствора. Критическая температура смешения будет определяться из условия

$$\Delta U - T_{кр} \Delta S = 0 \quad (9)$$

или

$$T_{кр} = \frac{\Delta U}{\Delta S} \quad (10)$$

где  $\Delta U$  и  $\Delta S$  — соответственно изменения внутренней энергии и энтропии при переходе от разделенных фаз к однородному раствору.

Следует учесть, однако, что эти переходы часто требуют очень значительных времен, вследствие огромной вязкости систем полимер — растворитель даже в области не очень высоких концентраций полимера.

Помимо полного растворения возможно и ограниченное растворение линейных полимеров. В этом случае образуются две фазы различного состава. В одной из фаз преобладает растворитель, а в другой — полимер. При этом полимер, содержащий большое количество молекул растворителя, ведет себя совершенно аналогично полимеру, набухающему в процессе полного растворения. Однако в то время как последний находится в неравновесном состоянии, первый сохраняет свое набухшее состояние неограниченно долго, несмотря на наличие избытка растворителя во второй малоконцентрированной фазе, так как он находится в состоянии термодинамического равновесия.

Представляет интерес выяснить, каким образом возникает такое неполное растворение. Дело в том, что если в процессе растворения уменьшается гибкость цепных макромолекул, то это приводит к уменьшению энтропии. Поэтому на первых стадиях смешения, когда наблюдается большой положительный тепловой эффект растворения и небольшое уменьшение гибкости цепных макромолекул, еще выполняется условие  $dU - TdS < 0$ , так как

---

\* Если, конечно, эта температура ниже температуры химического разложения полимера.



$dU < 0$  и велико, а  $TdS$  хотя и отрицательно, но еще не превышает по абсолютной величине значение  $|dU|$ . При этом, естественно, происходит повышение концентрации растворителя в полимере, т. е. набухание. Однако при дальнейшем смещении, когда значения  $|dU|$  становятся все меньше и меньше, необходимое для смещения неравенство может нарушиться. Тогда дальнейшее набухание прекращается и растворения не произойдет\*.

Мы не будем здесь рассматривать эти вопросы более подробно и остановимся на некоторых затруднениях, возникающих при растворении реальных полимеров.

Прежде всего следует рассмотреть зависимость растворимости от молекулярного веса. Мы уже видели, что растворимость низкомолекулярных и высокомолекулярных полимеров не всегда совпадает. Следовательно, она может зависеть от молекулярного веса. Однако легко сообразить, что эта зависимость исчезает, как только молекулярный вес полимера становится больше молекулярного веса термодинамического сегмента. Это следует из самого определения сегмента как эффективной молекулы жидкости, эквивалентной по своим свойствам аморфному полимеру с гибкими макромолекулами. Другими словами, растворимость связана с движениями в растворе не всей цепной макромолекулы, а ее гибких частей. Поэтому если гибкая молекула велика (т. е. больше сегмента), то для растворимости безразлично, какова ее полная длина. Однако молекулярный вес будет весьма сильно влиять на *скорость* растворения. Возможны случаи столь малых скоростей растворения при больших степенях полимеризации, что при этом будет создаваться отчетливое впечатление нерастворимости полимера. Следует заметить, что в случае жестких макромолекул сегмент сравним с их длиной при всех молекулярных весах, и поэтому растворимость полимеров с жесткими макромолекулами всегда зависит от степени полимеризации.

Несмотря на сказанное, очень часто наблюдается значительное влияние молекулярного веса на самую растворимость полимеров с гибкими макромолекулами. Это связано с наличием полидисперсности полимеров. Даже при высоких молекулярных весах полимеров в них всегда содержится значительное количество низкомолекулярных полимергомологов. Поскольку растворимость последних зависит от молекулярного веса, то и растворимость более высокомолекулярных полидисперсных полимеров несколько зависит от

---

\* В случае пространственных полимеров увеличение объема при набухании приводит к распрямлению гибких участков сетки между узлами. Вследствие этого уменьшается энтропия сетки (возникают высокоэластические силы), что приводит к остановке процесса набухания. Таким образом, в этом случае уменьшение энтропии при набухании не связано с взаимодействием, а обусловлено эффективным повышением жесткости сетки вследствие ее объемного расширения.

молекулярного веса. Естественно, что при очистке полимера от низкомолекулярных фракций эта зависимость должна исчезнуть.

Отсюда следует, что высокомолекулярные фракции полимера с гибкими макромолекулами не могут быть разделены переосаждением. Однако практически это частично удается сделать, хотя и крайне несовершенно. Тем не менее возможность этого требует объяснения. Можно указать на два фактора, приводящих к возможности разделения. Во-первых, это различие скоростей осаждения, которые существенно зависят от длин макромолекул, определяющих вязкое сопротивление среды движению при осаждении. Во-вторых, это наличие низкомолекулярных примесей.

Заметим, что достаточно связать цепные макромолекулы между собой редкими связями (по одной на каждую молекулу), чтобы уже образовался нерастворимый агрегат. Такое малое количество связей требует присутствия всего одной молекулы низкомолекулярной примеси на каждую цепь. Даже если число связей будет в 10 раз больше, то и в этом случае молекулярный вес полимеров так велик, что количество примеси будет ниже обнаруживаемого аналитическими методами. Поэтому в полимере всегда возможны и очень трудно удалимы неконтролируемые примеси низкомолекулярных веществ.

Если этих примесей очень мало и они приводят к образованию отдельных небольших агрегатов макромолекул, то это не отражается на свойствах концентрированных растворов полимеров, для которых эти редкие связи не имеют никакого значения вследствие гибкости макромолекул, но они будут очень заметно влиять на свойства разбавленных растворов.

Рассмотрение этого вопроса показывает, что при взаимном связывании длинных макромолекул различной длины свойства их разбавленных растворов начинают зависеть от *молекулярного веса входящих в агрегат макромолекул*.

Следует также остановиться еще на одном явлении, встречающемся в реальных полимерных системах. Очень часто бывает, что полимер обладает чрезвычайно широким разбросом по молекулярным весам, т. е. весьма полидисперсен. В этом случае наличие малой нерастворимой части полимера, образовавшейся по любым причинам (окисление, влияние каких-либо природных примесей или добавок, введенных в процессе синтеза, и т. п.), может почти полностью помешать растворению всей массы полимера.

Действительно, процесс растворения идет путем диффузии молекул двух жидкостей друг в друга. Однако малая нерастворимая часть полимера, образующая пространственную сетку, может фактически сыграть роль непроницаемой «мембраны» для всей остальной массы макромолекул полимера. Тогда будет происходить лишь диффузия молекул растворителя в полимер и вместо растворения полимер только набухнет.

Все эти замечания убедительно показывают, насколько могут изменяться свойства полимеров вследствие наличия в них ничтож-

ных примесей. Это необходимо всегда учитывать при переносе общих идеализированных теоретических соображений на реальные системы.

Все представления, изложенные в этом очерке и использующие основное свойство полимерных молекул — их гибкость, более всего подходят, конечно, к рассмотрению растворения высокоэластичных или вязко-текучих полимеров. Однако после всего изложенного также легко понять растворение полимеров в других физических состояниях.

В случае стеклообразного рыхлоупакованного полимера контакт его с растворителем приводит к заполнению межмолекулярных пор полимера маленькими молекулами растворителя. После этого растворение такого полимера уже не отличается от растворения хорошо упакованного стеклообразного полимера. Если макромолекулы полимера жестки и не очень велики, то они переходят в раствор так же, как это происходит с молекулами низкомолекулярных твердых аморфных тел при растворении последних. Если же они жестки и велики, то малая их подвижность приведет к практически нулевой скорости растворения, и фактически полимер не растворится, хотя бы это и было термодинамически выгодно.

Если же макромолекулы жестки, но от взаимодействия с растворителем становятся гибкими, или если они сами гибки, но потеряли подвижность вследствие стеклования, то контакт с растворителем вызовет постепенное проникновение молекул растворителя между цепными макромолекулами. Следствием этого будет понижение вязкости в зоне проникновения растворителя и переход системы в набухшее высокоэластическое состояние. Дальнейший процесс растворения будет аналогичен растворению высокоэластичных полимеров. Здесь представляет особый интерес явление набухания стеклообразного полимера, приводящее к резкой границе раздела между еще твердым стеклом и образовавшимся на поверхности высокоэластичным набухшим слоем. Движение этой границы в глубь полимерного стекла полностью определяется скоростью диффузии растворителя в стекло.

Процесс растворения кристаллического полимера также легко понять. В этом случае все плохо упорядоченные области такого полимера взаимодействуют с растворителем так же, как аморфные полимеры. Однако наличие кристаллических областей, образующих надмолекулярные структуры, препятствует значительному набуханию. Поэтому чем более аморфизован кристаллический полимер, тем заметнее в нем набухание. Следовательно, нагревание всегда способствует повышению набухания. Тем не менее сама растворимость кристаллического полимера всегда определяется необходимостью разрушения кристаллических областей, т. е. значительным эндотермическим эффектом. Таким образом, кристалличность является весьма неблагоприятным фактором для растворимости

полимеров. Отсюда следует, что растворение кристаллического полимера возникнет лишь тогда, когда значительно уменьшится общее количество кристаллических областей, т. е. либо при достаточно повышенных температурах, либо в результате сильного экзотермического взаимодействия полимера с растворителем. В последнем случае суммарная теплота растворения, складывающаяся из поглощаемой теплоты, расходуемой на плавление кристаллов, и выделяемой при взаимодействии с растворителем теплоты, должна быть либо настолько малой — отрицательной, чтобы выполнилось соотношение  $|dU| < |TdS|$ , либо положительной. Следует также иметь в виду, что изменение энтропии при растворении кристаллического полимера помимо энтропии смешения содержит еще и энтропию плавления кристаллического полимера.

Наконец, нельзя не заметить, что смеси двух полимеров друг с другом также следует рассматривать как растворы. В случае двух высокоэластичных полимеров с макромолекулами равных геометрических размеров и гибкости легко получить основные идеализированные закономерности их взаимной растворимости.

Поскольку при их смешении взаимное мешающее действие гибких цепных макромолекул не изменяется, то никаких дополнительных комбинаций конформаций, кроме перестановок макромолекул друг с другом, не возникает. Поэтому молярная энтропия смешения таких двух полимеров не имеет дополнительных источников, обусловленных гибкостью цепей, и оказывается постоянной и равной идеальной энтропии смешения. Следовательно, с возрастанием степеней полимеризации смешиваемых полимеров удельная (отнесенная к 1 г) энтропия смешения неограниченно убывает. В то же время тепловой эффект смешения, отнесенный к 1 г вещества, остается неизменным. В этом случае оказываются верными те рассуждения, которые ошибочно были применены когда-то к рассмотрению растворения полимеров с гибкими цепями в низкомолекулярных растворителях.

Итак, при смешении двух полимеров их взаимная растворимость или нерастворимость фактически определяется знаком теплового эффекта смешения. Если тепло выделяется, то полимеры взаимно растворимы; в обратном случае — нерастворимы<sup>137-139</sup>.

В большинстве случаев смешение двух полимеров требует поглощения тепла. Тем не менее при этом получают, казалось бы, однородные системы. На самом же деле эти системы не являются однородными. Дело в том, что, несмотря на высокую вязкость полимеров, их во многих случаях можно перемешать друг с другом с помощью вальцев, разных смесителей других типов и т. п. После смешения самопроизвольный процесс установления равновесия должен был бы привести к разделению на две макроскопические фазы. Однако высокая вязкость системы не позволяет развиваться этому процессу. Поэтому гибкие макромолекулы используют высокую подвижность своих малых участков и делятся на фазы в микро-

областях. Это значит, что сегменты макромолекул группируются друг с другом так, чтобы разделить разные полимеры. Точный механизм этого процесса деления на фазы еще не прослежен, но очевидно, что образуется система, в которой большие структурные единицы (цепи, пачки и т. д.) обеспечивают макроскопическую связность тела при микроскопическом разделении малых структурных элементов (сегменты) на две фазы. Если к такой системе добавить общий для обоих полимеров растворитель и этим снизить вязкость, то процессы деления ускоряются, и можно добиться макроскопического деления на две фазы тройных систем полимер — полимер — растворитель.

Естественно, что механические свойства таких микрогетерогенных смесей полимеров обладают рядом отличий от свойств истинных растворов полимера в полимере<sup>140</sup>.

Из изложенного вытекает, что кристаллический полимер не может растворяться в аморфном полимере, так как это требует поглощения тепла для разрушения кристаллических областей. Только при сильном экзотермическом эффекте взаимодействия двух таких полимеров можно ожидать появления растворимости.

В еще большей степени это относится к взаимному смешению двух кристаллических полимеров, что легко понять при учете всего вышеизложенного.

\* \* \*

Полимерные вещества могут растворяться в низкомолекулярных жидкостях, образуя истинные растворы. Эти термодинамически равновесные растворы содержат большие частицы — цепные макромолекулы — и поэтому обладают характерными для коллоидных растворов особенностями диффузии, седиментации и т. п.

Вследствие большого размера и гибкости полимерных молекул процесс растворения происходит медленно и сопровождается набуханием. Молярная энтропия растворения полимеров имеет аномально высокое значение, обусловленное уменьшением взаимных помех в расположениях макромолекул по мере их разбавления малыми молекулами растворителя.

В растворах, в которых макромолекулы разделены настолько, что уже не мешают друг другу, дальнейшее разбавление уже не сопровождается аномальным ростом энтропии, и энтропия разбавления стремится к идеальному значению. Такие разбавленные растворы возникают при тем более низких концентрациях полимера, чем длиннее его гибкие макромолекулы. В этой области очень низких концентраций лежит переход от разбавленных растворов полимеров к концентрированным, в которых уже образуются различные ассоциаты глобулярного или пачечного строения. Появление этих образований резко изменяет свойства растворов.

Смеси двух полимеров в большинстве случаев являются микрогетерогенными системами. Растворимость полимера в полимере

при близких свойствах цепных макромолекул определяется знаком теплового эффекта смешения.

Наряду с истинными равновесными растворами полимеров легко получить неравновесные растворы, которые в случае достаточно концентрированных систем могут оставаться неравновесными очень длительное время.

Фракционирование полимеров, основанное на зависимости растворимости от молекулярного веса, эффективно лишь в разбавленных растворах, когда вся макромолекула в целом выступает в роли отдельной частицы.

## КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

**В** предыдущем очерке были рассмотрены общие закономерности поведения растворов полимеров. Однако концентрированные растворы представляют большой специальный интерес, так как к ним относятся такие важные области явлений, как пластификация и студнеобразование. Поэтому последний очерк посвящен этим двум явлениям.

### 1. ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Совершенно очевидно, что пластификация полимеров, т. е. изменение свойств полимеров путем введения в них малых молекул, является либо частным случаем взаимной растворимости полимера и низкомолекулярного вещества, либо результатом распределения вводимого низкомолекулярного вещества по границам раздела элементов надмолекулярной структуры, что возможно, если оно нерастворимо в полимере, но смачивает его.

Рассмотрим более обычный случай растворимости пластификатора в полимере. Если растворимость пластификатора слишком мала, то как бы хорошо ни был введен такой пластификатор в полимер, рано или поздно произойдет разделение фаз, и избыток пластификатора выделится сперва в виде микрокапелек, вкрапленных в полимер, а затем на его поверхности. Ясно, что такая неоднородность системы всегда вредна с точки зрения использования механических или электрических свойств полимера, поскольку основная цель — изменение свойств полимера — при этом не достигается, а неоднородность всегда ухудшает ценные физические свойства системы.

Следовательно, вопросам совместимости, т. е. растворимости пластификатора в полимере, всегда необходимо уделять главное внимание, что и послужило причиной подробного рассмотрения этих общих вопросов в предыдущем очерке.

Итак, пластифицированный растворимым в полимере низкомолекулярным веществом аморфный полимер является промежуточной

аморфной системой между чистым полимером и низкомолекулярной жидкостью — пластификатором (заметим, что кристаллический пластификатор все равно должен быть способным к растворению в полимере).

Нам необходимо теперь более глубоко разобрать влияние введения растворяющегося пластификатора на механические свойства полимера.

Наиболее распространенной и *ошибочной точкой зрения* на этот эффект является представление о том, что малые молекулы пластификатора, располагаясь между большими гибкими молекулами полимера, раздвигают их и этим *уменьшают взаимодействие*. Уменьшение же энергии взаимодействия приводит к уменьшению вязкости и соответствующему изменению релаксационных и других свойств.

Эта точка зрения на роль пластификатора ошибочна по самому своему существу. Если бы пластификатор не был способен к взаимодействию, а играл бы роль вакуума между цепными макромолекулами, раздвигая их, то можно было бы говорить о падении вязкости вследствие уменьшения энергии взаимодействия. Однако пластификатор не вакуум, а вполне весомое вещество, само способное к взаимодействию не в меньшей степени, чем вещество полимера. Поэтому хотя макромолекулы полимера и раздвигаются при введении пластификатора, но энергия взаимодействия может изменяться в любую сторону или оставаться без изменения (например, если пластификатор является гидрированным мономером пластифицируемого полимера).

Конечно, если взаимодействие между молекулами пластификатора и полимера очень значительно, то это должно влиять на гибкость цепных макромолекул полимера и, следовательно, на их способность к перемещениям, т. е. на вязкость системы. Однако это уже совсем другой механизм влияния, не имеющий ничего общего с зависимостью вязкости от расстояний между молекулами.

Вообще говоря, пластифицирующее действие веществ, не изменяющих существенно внутреннюю энергию полимерной системы при их введении, ничуть не меньше сильно взаимодействующих веществ. Поэтому совершенно очевидно, что роль таких пластификаторов состоит не в изменении характера взаимодействий в полимерах, а в чем-то ином.

Если учесть, что перемещения гибких цепных макромолекул происходят отдельными небольшими участками, теплота активации вязкого течения которых близка к теплоте активации вязкого течения молекул пластификатора, то становится совершенно очевидным, что изменение вязкости при введении пластификатора может быть связано только с изменением *геометрического* характера расположения макромолекул в системе полимер — пластификатор.

Легко понять, что перемещение большой гибкой цепной молекулы, складывающееся из неодновременных перемещений ее неболь-



ших частей, тем более затруднительно, чем длиннее сама макромолекула. Именно поэтому (при одинаковой теплоте активации вязкого течения) текучесть полимеров уменьшается по мере роста длины цепной макромолекулы. Введение в систему малых молекул, перемещение которых (в отличие от перемещения частей цепных макромолекул) сразу приводит к необратимым изменениям структуры, уже само по себе должно увеличивать текучесть системы.

Однако, кроме того, текучесть системы повышается еще и потому, что необратимое изменение расположения цепных макромолекул в полимере чисто *геометрически* более затруднено, чем когда они раздвинуты малыми молекулами\*.

Другими словами, можно сказать, что для осуществления вязкого течения цепных макромолекул необходима активация, состоящая в сообщении движущимся частям цепных макромолекул определенной энергии (нужной для преодоления сил взаимодействия, противодействующих перемещениям), и создание некоторой согласованности в движениях частей отдельной цепной макромолекулы, что связано с упорядочением движений окружающей ее среды.

Следовательно, необходима некоторая теплота, а также энтропия активации вязкого течения. Поскольку теплоты активации в чистом и в пластифицированном полимерах мало различаются, то весь эффект должен быть связан с изменением энтропии активации вязкого течения при пластификации, т. е. с изменением числа конформаций макромолекул в текущей системе полимер — пластификатор, по сравнению с аналогичной величиной в текущем чистом полимере. Следовательно, влияние пластификатора имеет действительно геометрический характер.

Приведенное выше рассуждение прямо приводит к выводу о том, что пластификаторы, введенные в полимер в равных объемных долях, должны оказывать примерно одинаковое действие на свойства полимера, зависящие от вязкости. Это действительно наблюдается у полимеров, молекулы которых состоят из однотипных групп<sup>141</sup>.

В этом случае введение равных *объемов* различных пластификаторов *одинаково* понижает температуру стеклования полимера (при прочих равных условиях испытаний). Эта закономерность выполняется до тех пор, пока температура стеклования пластифицированного полимера не приблизится к температуре стеклования самого пластификатора. В последнем случае роль взаимодействия между молекулами пластификатора становится очень большой и ею нельзя пренебрегать.

---

\* Подчеркиваем, что речь идет об изменении геометрических (а не энергетических!) условий вязкого течения вследствие раздвижения участков цепных макромолекул полимера малыми молекулами пластификатора.

Однако если макромолекулы полимера состоят из двух или большего числа различных по характеру взаимодействия групп, то вся картина пластификации резко изменяется. Если в макромолекулах имеется сравнительно небольшое число сильно взаимодействующих групп, то введение пластификатора может привести к взаимодействию его молекул с этими группами и нарушению ранее существовавших сильных связей между макромолекулами полимера.

В этом случае температура стеклования будет тем ниже, чем меньше «узлов», т. е. сильных связей между полимерными молекулами. Поэтому понижение температуры стеклования при введении пластификатора будет пропорционально числу введенных молекул, т. е. молярной доле пластификатора в смеси<sup>142, 143</sup>. Следовательно, для этой группы полимеров введение эквимольных количеств различных пластификаторов дает одинаковое понижение температуры стеклования (величина этого понижения характерна, конечно, для каждого полимергомологического ряда). Эксперимент подтверждает эту закономерность для полярных полимеров при не слишком высоких концентрациях пластификатора.

Эти две закономерности пластификации (правило равных объемов и правило равных молярных долей) отвечают, по-видимому, крайним предельным случаям пластификации, происходящей при введении в полимер растворяющегося в нем пластификатора. Во многих реальных полимерах они налагаются друг на друга в различных соотношениях. Поэтому вряд ли будет когда-нибудь установлен общий простой закон такой пластификации для всех полимеров. Тем не менее, если иметь в виду разобранные предельные правила пластификации, безусловно можно разобраться в каждом конкретном случае пластификации.

До настоящего момента рассмотрение пластификации шло с точки зрения ее влияния на положение температурной области стеклования полимера, т. е. области размягчения полимера.

Совершенно ясно, что это очень важная характеристика, определяющая такие свойства изделий, как их морозостойкость или теплостойкость. Однако очень часто от пластификатора, помимо изменения модуля упругости, требуется еще и ряд других качеств.

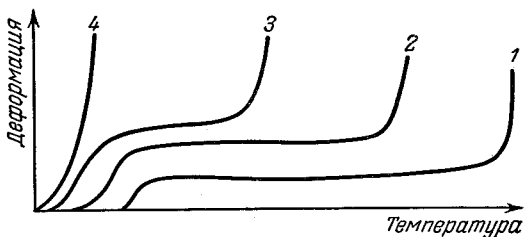
Так, например, может требоваться определенная химическая стойкость пластифицированного материала, некоторый комплекс его электрических свойств и т. п. Поэтому при выборе пластификатора необходимо учитывать и все эти его свойства. Кроме того, нужно, чтобы упругость пара пластификатора была настолько низка, чтобы не было заметных его потерь при хранении или длительной работе изделия.

Следовательно, правила *равного* влияния пластификаторов, взятых в равных (молярных или объемных) долях, *не означают взаимозаменяемости* любых пластификаторов в производстве. Речь идет

лишь о равном влиянии на *одно* (правда, очень важное) свойство полимера — значение температуры стеклования.

При практическом выборе пластификатора необходимо, естественно, оценить влияние его и на остальные существенные свойства полимера.

Поэтому рассмотрим общую картину влияния растворяющегося в полимере пластификатора на деформируемость линейного полимера.



**Рис. X.1.** Схематическое изображение изменения температурной зависимости деформации полимера при введении пластификатора (напряжение и время его действия постоянны):

1 — чистый полимер; 2 и 3 — пластифицированные полимеры (содержание пластификатора увеличено в третьем случае по сравнению со вторым; 4 — раствор полимера в пластификаторе.

Если полимер обладает гибкими макромолекулами, то введение пластификатора повышает подвижность структурных элементов в системе, что приводит к снижению значений температур стеклования ( $T_c$ ) и текучести ( $T_T$ ) при одновременном их сближении. Поэтому, как показано на рис. X.1, область температур, при которых наблюдается высокоэластическое состояние, перемещается по мере введения пластификатора к более низким температурам, причем ее протяженность уменьшается. Одновременно происходит уменьшение модуля упругости (увеличение деформаций при постоянном напряжении и времени наблюдения).

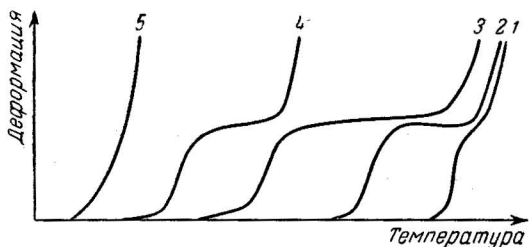
По мере увеличения содержания пластификатора происходит полное вырождение высокоэластического состояния (кривая 4), что соответствует переходу от пластифицированного полимера к раствору полимера в пластификаторе.

Для полимера с жесткими макромолекулами высокоэластическое состояние может не проявляться совсем или проявляться очень слабо. В этом случае пластификатор, будучи введенным в полимер, переводит его из твердого стеклообразного состояния в текучее. Этот переход осуществляется вследствие понижения температуры стеклования жидкой системы полимер — пластификатор по мере повышения концентрации пластификатора.

Однако возможен такой случай, когда полимер с жесткими макромолекулами превращается в полимер с гибкими макромолекулами.

кулами вследствие сильного взаимодействия между молекулами пластификатора и некоторыми группами атомов в макромолекулах.

При этом вследствие повышения гибкости цепных макромолекул при введении пластификатора происходит очень резкое понижение температуры стеклования, так как уменьшается размер подвижной части цепной макромолекулы. Понижение же температуры текучести остается обычным для пластифицирующего действия. Поэтому



**Рис. X.2.** Схематическое изображение изменения температурной зависимости деформации полимера с размягчающимися макромолекулами при введении пластификатора (напряжение и время его действия постоянны):

1— чистый полимер с жесткими макромолекулами; 2, 3 и 4— пластифицированный полимер (содержание пластификатора нарастает от 2 к 4); 5— раствор полимера в пластификаторе.

при введении пластификатора происходит возникновение или расширение температурной области высокоэластического состояния (рис. X.2). При дальнейшем введении пластификатора, когда гибкость молекул уже больше не увеличивается, область высокоэластического состояния постепенно вырождается, и в конце концов рост содержания пластификатора приводит к образованию раствора полимера, не обладающего совсем высокоэластическим состоянием.

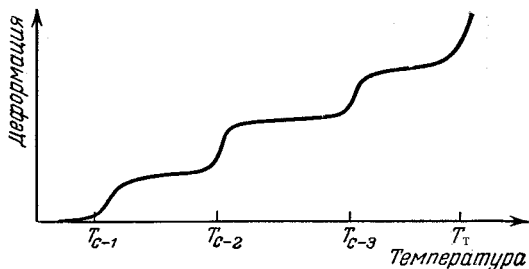
Расширение области высокоэластического состояния весьма выгодно для многих практических целей, и поэтому в случае полимеров с жесткими цепными макромолекулами такая пластификация имеет особо важное практическое значение.

Возвращаясь теперь к полимерам с гибкими макромолекулами, мы хотим обратить особое внимание на *огромное сходство и взаимозаменяемость влияний изменений температуры, длительности воздействия сил и концентрации пластификатора на положение температур текучести и стеклования.*

Это замечательное сходство и взаимозаменяемость трех упомянутых факторов обусловлены тем, что величина развивающейся деформации определяется вязкостью системы и длительностью действия сил. Вязкость же системы полимер — пластификатор резко зависит от значений как температуры, так и содержания пластификатора.

Общая картина деформации, разобранный нами в первых очерках книги, относится к случаю, когда цепные макромолекулы состоят из одинаковых химических групп. Эта картина значительно видоизменяется, если в макромолекулу полимера входят различные по своей полярности группы атомов.

Наличие разных по величине и сложно распределенных вдоль макромолекул взаимодействий весьма осложняет процесс вязкого течения, а также значительно осложняет комплекс релаксационных явлений.



**Рис. X.3.** Схематическое изображение зависимости деформации от температуры (напряжение и длительность его действия постоянны) для случая наличия нескольких областей стеклования.

В этом случае стеклование может обуславливаться потерей подвижности одних групп атомов, а потеря текучести — взаимодействием совершенно других полярных групп. Поэтому в таких системах возможны разные типы пластификаторов, влияющих различно на положение области стеклования и области текучести. Кроме того, наличие в цепных макромолекулах нескольких типов резко различающихся между собой взаимодействий может иметь своим следствием неодновременную потерю подвижности соответствующих групп атомов при понижении температуры. Это проявляется внешне в наличии нескольких перегибов на графике зависимости деформация — температура (рис. X.3), т. е. в наличии *нескольких температурных областей частичного стеклования и соответственно нескольких температурных областей релаксационных явлений* \*.

Легко понять, что в этом случае разнообразие типов пластификаторов становится чрезвычайно обширным, и мы не в состоянии даже перечислить их.

Перейдем теперь к рассмотрению второго типа пластификации, когда нерастворимое в полимере низкомолекулярное вещество тем не менее способно смачивать его поверхность и поэтому может располагаться на поверхностях раздела элементов надмолекулярной

\* Заметим, что это должно иметь своим следствием наличие нескольких частотных областей релаксационных явлений при изотермической деформации.

структуры, играя роль «смазки» и повышая этим взаимную подвижность отдельных элементов структуры<sup>144</sup>. Очевидно, такая пластификация может быть эффективной лишь в тех полимерах, в которых сильно развита надмолекулярная структура. Особенностью пластификации в этом случае является то, что уже *очень небольшие количества пластификатора могут приводить к очень большим* изменениям свойств. В то же время сравнительно небольшое количество пластификатора, смачивая всю поверхность элементов структуры, приводит к явлениям насыщения, и дальнейшее введение пластификатора уже не влияет на температуру стеклования, которая, резко понизившись при первых добавках пластификатора, в дальнейшем остается неизменной, независимо от количества дополнительно введенного пластификатора. Избыток свободного пластификатора, как уже указывалось в начале очерка, оказывает даже вредное действие, ухудшая, вследствие повышения неоднородности системы, ряд других механических свойств.

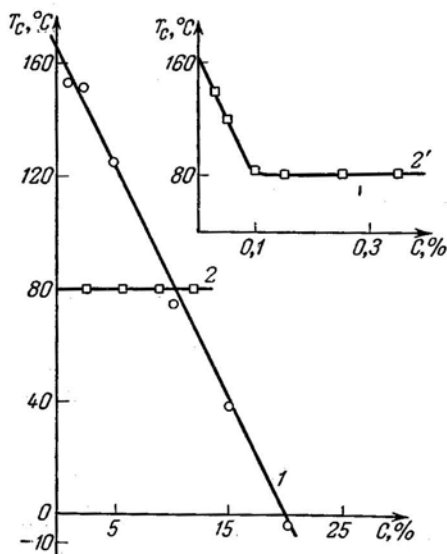


Рис. X.4. Зависимость температуры стеклования нитрата целлюлозы от содержания пластификаторов<sup>145</sup>:

1 — дибutilфталат; 2 и 2' — касторовое масло.

ее надмолекулярной структуры, получившая название *межпачечной*, или *межструктурной*, пластификации, была обнаружена на эфирах целлюлозы<sup>146</sup>. На рис. X.4 изображена зависимость температуры стеклования нитроцеллюлозы от содержания различных пластификаторов. Для дибutilфталата — пластификатора, неограниченно растворяющегося в нитроцеллюлозе, температура стеклования непрерывно уменьшается с повышением его содержания (см. кривую 1). В случае же касторового масла — пластификатора, нерастворимого в нитроцеллюлозе, но смачивающего ее, температура стеклования резко понижается при введении очень небольших количеств масла (см. верхнюю правую часть рис. X.4), но это понижение достигает насыщения при низких концентрациях пластификатора (см. кривую 2). Следует обратить внимание на очень большой эффект введения такого нерастворимого, но смачивающего пластификатора: 0,1% его вызывает такое же

понижение температуры стеклования (на  $80^{\circ}\text{C}$ ), как и введение 10% пластификатора, растворимого в полимере.

Аналогичная картина наблюдается и при пластификации триацетатцеллюлозы. На рис. X.5 кривая 1 показывает действие растворимого в ацетате целлюлозы пластификатора — 1-нитро-2-метил-2-пропанола, кривая 3 — действие нерастворимого, но смачивающего полимер пластификатора — бутилстеарата. В этом случае совершенно отчетливо видна та же самая картина двух типов пластификации. Кривая 2 показывает действие промежуточного, плохо растворимого пластификатора — тримonoхлорэтилфосфата. Совершенно аналогичные явления пластификации наблюдаются и для других полимеров <sup>147, 148, 144</sup>.

Однако необходимо подчеркнуть возможность ряда других эффектов, связанных с межструктурной пластификацией. Один из таких эффектов, имеющий очень серьезное значение, состоит в том, что небольшое количество низкомолекулярного вещества, находящегося на границах раздела элементов структуры, повышает их подвижность и тем самым облегчает процессы образования более сложных надмолекулярных структур. В случае аморфных полимеров это неопасно, так как очень сложные структуры в них обычно не образуются, но у кристаллических полимеров может приводить к резкому ускорению кристаллизации, развитию процессов рекристаллизации, образованию крупных структур и в результате — к возникновению хрупкости <sup>38, 93, 149</sup>.

Таким образом, вместо эффекта пластификации, т. е. размягчения полимера, ускоренные наличием пластификатора процессы структурообразования могут привести к повышению жесткости полимера.

## 2. СТУДНИ

Помимо растворов полимеров, имеющих структуру, аналогичную смесям двух жидкостей, существует еще и другой тип двухкомпонентных аморфных систем, состоящих из полимера и низкомолеку-

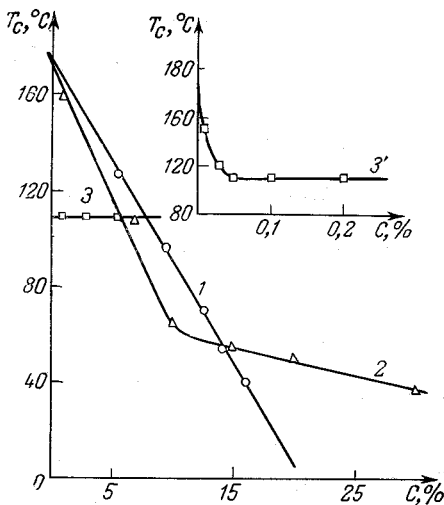


Рис. X.5. Зависимость температуры стеклования триацетата целлюлозы от содержания пластификаторов <sup>145</sup>:

1 — 1-нитро-2-метил-2-пропанол; 2 — тримonoхлорэтилфосфат; 3 и 3' — бутилстеарат.

лярной жидкости. Такими системами являются студни, т. е. набухшие полимеры, обладающие (в силу своего строения или наличия примесей) пространственной структурой, т. е. являющиеся пространственными сетками, заполненными низкомолекулярной жидкостью.

Часто бывает трудно различить, какова природа конкретного тела, т. е. является ли он студнем или концентрированным, очень вязким раствором полимера.

Действительно, основными характерными особенностями студней являются *неспособность их к течению и растворению*. Обе эти особенности взаимосвязаны, так как обусловлены наличием достаточно прочной пространственной сетки макромолекул. В случае же очень вязких концентрированных растворов полимеров текучесть может быть очень малой и трудно наблюдаемой, а скорость растворения столь ничтожной, что весьма затруднительно определить, растворяется ли полимер или нет.

Однако, произведя тщательное исследование свойств, всегда можно различить студни и очень вязкие текучие растворы.

Особенно интересно проявление взаимодействий между цепными макромолекулами в этих двух типах двухкомпонентных систем.

Поскольку взаимодействие вызывает задержку перегруппировок частей гибких макромолекул полимеров, то для обоих типов систем характерны сложные релаксационные явления при воздействии сил. Так, например, если деформировать достаточно концентрированный студень, то он проявляет себя либо как застеклованное, либо как высокоэластичное тело со всеми присущими ему релаксационными свойствами.

С другой стороны, очень вязкие концентрированные растворы полимеров, обладающие ничтожной текучестью, также обнаруживают стеклообразные или высокоэластические свойства и комплекс релаксационных явлений. Менее концентрированные текучие растворы не подчиняются закону Пуазейля при протекании через трубку, что вызвано наличием у этих жидкостей релаксационных свойств, обозначаемых в этом случае термином «структурная вязкость».

Совершенно иначе ведут себя низкоконцентрированные системы. В этом случае растворы полимеров приближаются по своим свойствам к растворам низкомолекулярных веществ, в то время как низкоконцентрированные студни остаются твердообразными, т. е. сохраняющими свою форму телами. Эта упругость разбавленных студней обусловлена, естественно, наличием в них пространственной сетки.

Скорость релаксационных явлений по мере разбавления полимера растворителем увеличивается и при достаточно низких концентрациях студней и растворов настолько значительна, что при обычных скоростях деформации не вызывает никаких аномалий.



Такие студни ведут себя как упругие тела, подчиняющиеся закону Гука, а растворы близки по своим свойствам к вязкой ньютоновской жидкости. Существенное различие возникает в промежуточной области концентраций. Дело в том, что по мере разбавления полимера растворителем происходит непрерывное изменение вязкости в сторону ее уменьшения. Поэтому введение растворителя влияет на механические свойства полимера так же, как повышение температуры, если только между растворителем и полимером нет значительного энергетического взаимодействия, проявляющегося в тепловых эффектах.

Поэтому полимер, бывший в чистом виде стеклообразным, при введении в него растворителя переходит в высокоэластическое (набухшее состояние), а затем и в вязко-текучее состояние (состояние раствора). Соответственно этим переходам при разбавлении полимера растворителем дважды возникают заметные релаксационные явления. Это происходит, во-первых, тогда, когда времена релаксации, уменьшаясь, становятся равными по порядку величины длительности воздействия сил, а во-вторых, тогда, когда вследствие падения значений вязкости время развития заметной остаточной деформации становится также равным длительности воздействия сил. Эти две области релаксационных явлений могут быть разделенными или непрерывно переходящими друг в друга. При еще более значительном разбавлении процесс течения становится настолько быстрым, что релаксационные явления *практически исчезают*, что соответствует разбавленным, хорошо льющимся растворам полимеров.

Совсем иначе влияет разбавление на релаксационные свойства студней. Если чистый полимер стеклообразен, то набухание в растворителе также приведет к уменьшению вязкости и появлению подвижности частей гибкой сетки. Следовательно, в области концентрированных студней происходит переход от стеклообразного тела к высокоэластичному. Естественно, что в области концентраций студня, соответствующих этому переходу, наблюдаются релаксационные явления. Однако дальнейшее разбавление студня не может (в силу его пространственной структуры) привести к возникновению текучести. Поэтому релаксационные явления становятся незаметными при обычных скоростях воздействия уже при средних концентрациях студней, когда части гибкой сетки могут быстро перемещаться в среде заполняющих ее малых молекул растворителя и практически не сталкиваться между собой<sup>150</sup>.

Итак, в студнях отсутствуют релаксационные явления, связанные с переходом в текучую жидкость, что резко отличает их от растворов полимеров в области промежуточных концентраций.

Из изложенного выше представления о строении студней ясно, что студни возникают в тех случаях, когда имеются достаточно сильные взаимодействия для того, чтобы образовалась хотя бы редкая пространственная сетка.

Еще совсем недавно считалось, что все аномалии течения концентрированных растворов полимеров связаны с эффектами возникновения или распада отдельных связей между цепными макромолекулами под влиянием взаимодействия с растворителем. Однако это представление оказалось неправильным, так как растворы полимеров в собственных мономерах обладают теми же аномалиями.

Между тем характер взаимодействий в чистом полимере и в таком растворе не изменяется и поэтому не может быть причиной аномалий, возникающих, как мы теперь знаем, вследствие гибкости макромолекул.

Влияние же взаимодействий между цепными макромолекулами линейного полимера оказывается очень существенным в том случае, когда между ними возникают прочные связи, приводящие к образованию пространственной сетки.

Поэтому если таких связей не очень много, то при смешении с растворителем образуется упругий студень. Если же связей очень много, то полимер стеклообразен и даже если он еще сохраняет небольшую способность к набуханию, то образующийся концентрированный студень весьма твердообразен и близок к стеклообразным телам.

Можно поэтому сказать, что студни являются частично застеклованными растворами, так как часть связей в них прочная, а часть весьма подвижная, аналогично подвижности взаимодействующих молекул в жидкости.

С другой стороны, можно сказать, что студни являются весьма разрыхленными полимерными стеклами, так как при сохранении формы и известной твердости подвижность частей гибких макромолекул предельно облегчена.

Таким образом, появление студнеобразных систем связано с наличием двух типов межмолекулярных взаимодействий — сильных и слабых. Если все взаимодействия слабые, то полимер, непрерывно изменяя свое состояние, набухает в растворителе и полностью растворяется. Если все связи очень прочные и их много, то полимер не набухает совсем (или набухает очень мало) и является стеклообразным телом. Наконец, если наряду с множеством слабых непрочных взаимодействий имеется некоторое количество прочных взаимодействий, то полимер набухает, но не растворяется. Образующаяся двухкомпонентная однородная система и является студнем.

В связи с этим очень интересен вопрос о влиянии температуры на свойства студней. Если связи, образующие студень, настолько прочны, что сохраняются при повышении температуры вплоть до уничтожения студня (кипение растворителя, разложение полимерного вещества), то при изменении температуры можно только заметить переход студня из высокоэластического состояния в стеклообразное (при понижении температуры) и возникновение комплекса релаксационных свойств в этой переходной области температур\*.

Если же этих связей не слишком много и они могут быть разрушены при нагревании, то очевидно, что при повышении температуры начнется постепенное *уменьшение* их количества.

*При той температуре, при которой исчезнет образуемая этими связями пространственная сетка, произойдет уничтожение студня и превращение его в вязко-текучую систему — раствор полимера.*

Этот переход происходит, естественно, в довольно узком температурном интервале и хорошо известен как явление плавления студня и возникновения жидкости (напомним плавление желатиновых студней).

При охлаждении такой жидкости ниже температуры плавления студня вновь возникают связи между макромолекулами, и система опять превращается в студень. Вполне понятно, что поскольку установление связей между макромолекулами требует их столкновения соответствующими группами атомов, то явление застудневания должно происходить постепенно и может быть сильно растянуто во времени. Поэтому студни длительно изменяют свою структуру в сторону увеличения числа связей и уменьшения объема с течением времени.

Это имеет своим следствием возникновение ряда неравновесных состояний в студнях. В частности, помимо изменения своих механических свойств, прогрессирующее структурообразование может привести к образованию избытка растворителя в студне и его выделению из студня в чистом виде (*синерезис*).

Образование избытка растворителя в студне легко может произойти, например, если студень приготовлен при малых концентрациях полимера. В этом случае быстро образующаяся редкая сетка макромолекул сперва находится в кажущемся равновесии с большим объемом поглощенного растворителя, однако с течением времени, когда структурообразование приводит к повышению числа узлов в сетке, такая более жесткая сетка не может сохранить в себе большой объем растворителя и выжимает из себя его избыток. Полное равновесие в такой системе установится, конечно, лишь после того, как образуется соответствующее температуре студня количество узлов сетки.

Таким образом, при изменении температуры возможен переход от вязко-текучих растворов полимеров к студням и далее к стеклообразным системам и обратно. Однако помимо обычных релаксационных явлений, связанных с перегруппировками частей макромолекул, в студнях возникают еще релаксационные явления, обусловленные неравновесными процессами структурообразования.

---

\* Если только при этом не происходит замерзания растворителя или разделения компонентов на две фазы — почти ненабухшего полимера и чистого растворителя. Последнее может произойти, если существует критическая температура смешения мономера с растворителем.

Эти явления релаксационного структурообразования особенно резко ощущаются в области перехода студень — вязкий раствор полимера, вызываемого изменением температуры системы.

Благодаря всему этому студни обладают чрезвычайным разнообразием механических свойств и структур и представляют поэтому огромный интерес для исследователя, тем более обоснованный, что подавляющее количество биологических объектов построено из тканей, являющихся по своей физико-химической природе студнями полимеров. Многие технические применения полимеров требуют перевода их в студнеобразное состояние (пищевые изделия, пластифицированная резина, изделия из целлюлозы и ее эфиров и т. п.).

Для иллюстрации богатства явлений в этой области следует обратить внимание на родственность систем, изображенных на рис. X.3, студнеобразным системам, также имеющим, по крайней мере, два типа различных взаимодействий (сильных и слабых) в макромолекуле, но содержащих два компонента.

В частности, если в макромолекулах имеется небольшое количество очень сильно взаимодействующих групп, то это приводит к потере текучести вплоть до весьма высоких температур. В то же время можно ввести большое количество соответствующего пластификатора, снижающего значения температуры стеклования (или всех температур стеклования, если их несколько) до очень низких значений, не воздействуя заметно на положение температуры текучести. Полученная таким образом система является студнем во всей области температур — от температуры стеклования до температуры текучести.

В случае же полимеров, свойства которых соответствуют изображенным на рис. X.3, принципиально можно путем введения различных пластификаторов понижать любую из температур стеклования и этим создавать протяженные области различных сложных студнеобразных состояний, осуществляемых при помощи различных взаимодействующих групп. Легко понять, что такие студни могут обладать несколькими температурами плавления, при каждой из которых распадается группа связей определенного типа. Поэтому такой студень, становясь после каждого плавления еще более рыхлым и подвижным, в конце концов плавится окончательно и превращается в текучую жидкость. Этот последний переход соответствует в разбираемом случае достижению температуры текучести непластифицированного полимера.

Необходимо теперь более подробно рассмотреть вопрос о природе и распределении связей между макромолекулами, приводящих к застудневанию. Они могут возникать в результате достаточно сильных межмолекулярных взаимодействий любого происхождения. Поэтому такие связи в одних случаях могут возникать при охлаждении системы и исчезать при ее нагревании, а в других случаях, возникнув однажды, сохраняться при любых температурах вплоть

до уничтожения студня вследствие кипения растворителя или термического распада полимера. Поэтому студни могут быть плавкими и неплавкими. С другой стороны, возможны связи, возникающие или распадающиеся в зависимости от рН системы. В этом случае изменение рН системы (добавление кислоты или щелочи) может приводить к застудневанию жидкого раствора или к разжижению студня.

Все эти интересные явления еще раз ярко показывают, насколько обширна область студнеобразного состояния. Однако наиболее, пожалуй, интересные явления возникают в разбавленных растворах полимеров в условиях, соответствующих образованию студней<sup>151</sup>.

В разбавленном растворе цепные макромолекулы не встречаются друг с другом вследствие ничтожной концентрации. Поэтому возможность образования межмолекулярных связей, на первый взгляд, отпадает, и образование студня невозможно. Однако если цепная макромолекула несет на себе группы атомов, способные к образованию друг с другом прочных связей, то отсутствие в ближайшей объемной области других макромолекул не мешает образованию таких связей. Действительно, как бы ни был разбавлен раствор полимера, гибкая цепная макромолекула все равно образует в своей окрестности концентрированный раствор из-за столкновения ее сегментов. В этом опять проявляется двойственность структурных элементов полимеров и вытекающая отсюда возможность сочетания противоположных свойств (раствор разбавлен по отношению к цепным макромолекулам в целом, но является концентрированным по отношению к сегментам цепей). В таком случае межмолекулярные связи возникают между разными сегментами одной и той же макромолекулы. В итоге возникнут студни в пределах отдельных скрученных цепных макромолекул.

Образовавшая такой глобулярный студень цепная макромолекула уже не сможет изменять свою конформацию, прочно скрепленную связями между сегментами. Поэтому вязкость таких растворов станет меньше, чем в случае тех же макромолекул, но принимающих разные конформации, как скрученные, так и вытянутые. Фактически вязкость раствора значительно приблизится к значениям, даваемым законом вязкости Эйнштейна. Если теперь сконцентрировать такой раствор (не нарушая связи в студнях!), то можно получить высококонцентрированный раствор полимера необычно низкой вязкости.

Пока такие глобулярные студни не будут разрушены (например, расплавлены), никакого застудневания раствора в целом не произойдет, так как все группы, образующие связи, заняты связями внутри глобул. Однако стоит только расплавить такой студень, например нагреванием, а затем охладить, как весь раствор превратится в типичный нетекущий студень.

Совершенно очевидно, что в описываемом случае раскрывшиеся при плавлении глобул связи замкнулись затем иными способами,

связав в одно целое все макромолекулы системы, так как вероятность столкновений сегментов разных макромолекул в концентрированном растворе весьма велика.

Таким образом, можно получать растворы полимеров одинаковой концентрации, но с различными свойствами (твердый студень и льющийся концентрированный раствор глобулярных высокомолекулярных студней). Это показывает еще одну обширную область явлений, связанную с изменением соотношения прочных связей между сегментами одной и той же макромолекулы и сегментами разных макромолекул. Как было видно из приведенного примера, один и тот же раствор застудневающего полимера может в зависимости от своей истории иметь только внутримолекулярные связи или также и межмолекулярные (глобулярный микростудень и макро-студень). Ясно, что можно получить и многие промежуточные состояния, если провести раствор через другие режимы температурной обработки и концентрации\*.

Эта область неполных, но достаточно стабильных равновесий полимерных студней очень важна, так как из одного и того же полимера часто можно получить растворы одинаковой концентрации, годные или негодные для определенных технических целей, в частности для применения в качестве клеев или прядильных растворов. Понимание этой интересной области явлений позволяет справиться с практически нежелательными явлениями, а также раскрывает некоторые стороны биологических процессов, в которых цепные макромолекулы, свернутые в глобулы, проявляют необходимую подвижность, не свойственную развернутым макромолекулам.

\* \* \*

Пластифицированные полимеры обычно являются очень концентрированными растворами полимеров. Введение пластификатора приводит к понижению вязкости системы вследствие уменьшения концентрации цепных молекул и взаимодействия между ними, а в некоторых случаях также к изменению их гибкости. Снижение вязкости обуславливает понижение температуры стеклования, т. е. размягчение полимера.

Известен также другой тип пластификации, обусловленной повышением подвижности элементов надмолекулярной структуры вследствие «смазки» их поверхностей раздела низкомолекулярным веществом, не растворяющимся в полимере, но смачивающим его. Особенностью этого типа пластификации является весьма эффектив-

---

\* Следует заметить, что в студнях полимеров, как и в самих полимерах и их растворах, также должны существовать надмолекулярные структуры различного типа. В частности, сама «сетка» студня является одной из форм надмолекулярных образований.

ное действие пластификатора, но только при очень малых его количествах.

Взаимное перемещение макромолекул полимера, а следовательно, и текучесть утрачиваются при образовании небольшого числа прочных межмолекулярных связей. Такие нетекучие растворы полимеров образуют группу студней. Отличие свойств студней от свойств растворов определяется числом, характером и способом распределения межмолекулярных связей. Возникновение внутримолекулярных связей того же характера в разбавленных системах приводит к образованию глобулярных растворов полимеров.

Образование глобулярных растворов является одной из причин возникновения метастабильных растворов полимеров.

Возможность различного распределения прочных связей между сегментами одной и той же и разных полимерных молекул имеет своим следствием длительное расхождение свойств полученных различными путями растворов равной концентрации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физико-химия полимеров — это молодая область науки, находящаяся в процессе непрерывного и быстрого развития. Отдельные ее области развиваются неравномерно. В последнее десятилетие неожиданно быстро продвинулись методы синтеза полимеров (открыты и практически используются совершенно новые приемы полимеризации и т. п.) и развилась структурная механика полимеров (открыты надмолекулярные структуры полимеров, изучены различные формы этих структур и их роль в проявлении механических свойств полимерного тела, найдены и применены разные приемы регулирования и стабилизации структурообразования в полимерах).

Несмотря на короткий срок, прошедший с момента возникновения физико-химии полимеров, а особенно с момента крупнейших открытий последних лет, уже успел установиться определенный комплекс представлений о молекулярном и надмолекулярном строении и свойствах полимерных тел. Эти представления, несмотря на еще не совсем законченный вид, являются, по нашему мнению, основой всей современной физико-химии полимеров, без которой невозможно понимание как относительно более старых, так и новых разделов этой области науки. Именно этот круг вопросов и явился предметом рассмотрения в очерках.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Graham T. H., Phil. Trans., 151, 183 (1861).
2. Weber W., Pogg. Ann., 34, 247 (1835); 54, 1 (1841).
3. Kohlrausch F., Pogg. Ann., 119, 337 (1863); 128, 1, 207, 399 (1866); 158, 337 (1876).
4. Hess K., Messmer E., Liebigs Annalen der Chemie, 435, 7 (1923).
5. Гесс К., Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1934, стр. 195—204.
6. Штаудингер Г., Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1935, стр. 21.
7. Guth E., Mark H., Monatsch, 65, 93 (1934).
8. Kuhn W., Kolloid.—Z., 68, 2 (1934); 76, 258 (1936).
9. Бреслер С. Е., Френкель Я. И., ЖЭТФ, 9, 1094 (1939).
10. Волькенштейн М. В., Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, 1959.
11. Stuart H. A., Die Physik der Hochpolymeren, Bd. I, Springer, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1952.
12. Бириштейн Т. М., Птицын О. Б., Конформации макромолекул, Изд. «Наука», 1964.
13. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л., Физика и химия макромолекул, Изд. «Наука», 1965.
14. Алфрей Т., Механические свойства высокополимеров, Издатинлит, 1952.
15. Stuart H. A., Die physik der Hochpolymeren, Bd. III, Springer, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1955.
16. Keller A., Phil. Mag., 2, 1171 (1957).
17. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., ЖФХ, 15, 1022 (1941).
18. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Усп. химии, 24, 785 (1955).
19. Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. Л., Коллоид. ж., 19, 131 (1957).
20. Каргин В. А., Усп. хим., 35, 1006 (1966).
21. Бакеев Н. Ф., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 630 (1964).
22. Соголова Т. И., Механика полимеров, № 1, 5 (1965); № 5, 643 (1966).
23. Андрианов К. А., Слонимский Г. Л., Китайгородский А. И., Жданов А. А., Белавцева Е. М., Левин В. Ю., ДАН, 166, 593 (1966); Слонимский Г. Л., Андрианов К. А., Жданов А. А., Левин В. Ю., Белавцева Е. М., Высокомол. соед., 8, 1312 (1966).
24. Каргин В. А., Берестнева З. Я., Калашникова В. Г., ДАН, 166, 874 (1966).
25. Каргин В. А., Бакеев Н. Ф., Коллоид. ж., 19, 133 (1957).

26. Каргин В. А., Корецкая Т. А., Высокомол. соед., 1, 1721 (1959).
27. Константинопольская М. Б., Корецкая Т. А., Беретнева З. Я., Каргин В. А., Высокомол. соед., 7, 1927 (1965).
28. Слонимский Г. Л., Коршак В. В., Виноградова С. В., Китайгородский А. И., Аскадский А. А., Салазкин С. Н., Белавцева Е. М., ДАН, 156, 924 (1964); 165, 1323 (1965); Высокомол. соед., 9А, 402 (1967).
29. Каргин В. А., Журавлева В. Г., Берестнева З. Я., ДАН, 144, 1089 (1962).
30. Каргин В. А., Эфендиев А. А., Берестнева З. Я., ДАН, 155, 1401 (1964); 157, 125 (1964).
31. Калашникова В. Г., Каждан М. В., Берестнева З. Я., Каргин В. А., Высокомол. соед., 6, 906 (1964).
32. Калашникова В. Г., Каждан М. В., Берестнева З. Я., Каргин В. А., ДАН, 158, 939 (1964).
33. Тенфорд Ч., Физическая химия полимеров, Изд. «Химия», 1965.
34. Каргин В. А., Бакеев Н. Ф., Вергин Х., ДАН, 122, 97 (1958).
35. Keller A., O'Connor A., Disc. Faraday Soc., 25, 114 (1958).
36. Geil P. H., Anderson F. R., Wunderlich B., Arakawa T., J. Polymer Sci., 2A, 3707 (1964).
37. Константинопольская М. Б., Берестнева З. Я., Каргин В. А., Высокомол. соед., 7, 420 (1965).
38. Каргин В. А., Соколова Т. И., Талипов Г. Ш., ДАН, 142, 627 (1962); ДАН, 142, 844 (1962); Высокомол. соед., 5, 1809 (1963).
39. Каргин В. А., Соколова Т. И., Шапошникова Т. К., Высокомол. соед., 6, 1022 (1964).
40. Журавлева В. Г., Берестнева З. Я., Каргин В. А., ДАН, 146, 366 (1962).
41. Каргин В. А., Соколова Т. И., ЖФХ, 27, 1039, 1208, 1213, 1325 (1953); ДАН, 88, 867 (1953).
42. Каргин В. А., Соколова Т. И., Надарейшвили Л. И., Высокомол. соед., 6, 169, 1272, 1407 (1964).
43. Селихова В. И., Маркова Г. С., Каргин В. А., Высокомол. соед., 6, 1132 (1964).
44. Каргин В. А., Горина И. И., Высокомол. соед., 7, 1323 (1965).
45. Каргин В. А., Корецкая Т. А., ДАН, 110, 1015 (1956).
46. Константинопольская М. Б., Берестнева З. Я., Каргин В. А., Высокомол. соед., 3, 1262 (1961); 5, 1702 (1963); Коллоид. ж., 25, 174 (1963).
47. Каргин В. А., Горина И. И., ДАН, 139, 1371 (1961); 165, 1108 (1965); Высокомол. соед., 7, 220, 1273 (1965).
48. Каргин В. А., Корецкая Т. А., Богаевская Т. А., Высокомол. соед., 6, 441 (1964).
49. Тагер А. А., Каргин В. А., Коллоид. ж., 10, 455 (1948).
50. Powell R., Eyring H., Adv. Coll. Sci. 1, 183 (1942).
51. Kauzmann W., Eyring H., J. Am. Chem. Soc., 62, 3113 (1940).
52. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г., Теория абсолютных скоростей реакций, Издательство, 1948, стр. 477.
53. Слонимский Г. Л., Механические свойства полимеров и свойства их растворов, Гизлепром, 1951.
54. Каргин В. А., Соколова Т. И., ЖФХ, 23, 530 (1949).
55. Соколова Т. И., Слонимский Г. Л., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 389 (1961).
56. Михайлов Г. П., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 404 (1961).
57. Александров А. П., сб. «Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям», Изд. АН СССР, 1945, стр. 57.

58. Трелоар Л., Физика упругости каучука, Издательский центр, 1953.
59. Stuart H. A., Die Physik der Hochpolymeren, Bd. IV, Springer, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1956.
60. Di Marzio E., J. Chem. Phys., **35**, 658 (1961); **36**, 1563 (1962).
61. Кобеко П. П., Кувшинский Е. В., Гуревич Г. И., Изв. АН СССР, Сер. физ., № 3, 327 (1937).
62. Frenkel J., Acta Physicochimica URSS, **9**, 235 (1938).
63. Александров А. П., Лазуркин Ю. С., ЖТФ, **9**, 1249 (1939).
64. Лазуркин Ю. С., ЖТФ, **9**, 1261 (1939).
65. Гуревич Г. И., Кобеко П. П., ЖТФ, **9**, 1267 (1939).
66. Кобеко П. П., Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952.
67. Слонимский Г. Л., ЖТФ, **9**, 1791 (1939).
68. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., ЖТФ, **11**, 341 (1941).
69. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., ДАН, **62**, 239 (1948); ЖФХ, **23**, 563 (1949).
70. Корнфельд М. О., Поздняк В., ЖТФ, **9**, 275 (1939).
71. Каргин В. А., Соколова Т. И., ЖФХ, **23**, 540, 551 (1949).
72. Fox T. G., Flory P. J., J. Am. Chem. Soc., **70**, 2384 (1948); J. Phys. Chem., **55**, 221 (1951).
73. Фокс Т., Гратч С., Лошек С., сб. «Реология», гл. 12, Издательский центр, 1962.
74. Kaghan H. J., Bellingier J. C., Trans. Soc. Rheol., **8**, 61 (1964).
75. Каргин В. А., Соколова Т. И., ДАН, **108**, 662 (1956); ЖФХ, **31**, 1328 (1957); сб. «Проблемы физической химии», вып. 1, Госхимиздат, 1958 г., стр. 18.
76. Frenkel J., Acta Physicochimica URSS, **19**, 51 (1944).
77. Слонимский Г. Л., Каргин В. А., Буйко Г. Н., Резцова Е. В., Льюис-Риера М., ДАН, **93**, 523 (1953); сб. «Старение и утомление каучуков и резин и повышение их стойкости», Госхимиздат, 1955, стр. 100.
78. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., ДАН, **105**, 751 (1955).
79. Слонимский Г. Л., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **4**, 73 (1959).
80. Барамбойм Н. К., Механохимия полимеров, Ростехиздат, 1961.
81. Цереза Р., Блок- и привитые сополимеры, гл. 5, Изд. «Мир», 1964.
82. Каргин В. А., Соколова Т. И., Слонимский Г. Л., Резцова Е. В., ЖФХ, **30**, 1903 (1956).
83. Maxwell J. C., Phil. Trans, **A157**, 52 (1867).
84. Слонимский Г. Л., ДАН, **140**, 343 (1961).
85. Каргин В. А., Соколова Т. И., Метельская Т. К., Высокомол. соед., **4**, 601 (1962).
86. Каргин В. А., Соколова Т. И., Рапопорт-Молодцова Н. Я., ДАН, **156**, 1406 (1964).
87. Каргин В. А., Соколова Т. И., Шапошникова Т. К., ДАН, **156**, 1156 (1964).
88. Каргин В. А., Соколова Т. И., Шапошникова Т. К., Высокомол. соед., **7**, 385 (1965).
89. Василевская Л. П., Бакеев Н. Ф., Лагун Л., Козлов П. В., Каргин В. А., ДАН, **159**, 1117 (1964).
90. Каргин В. А., Шибаев В. П., Платэ Н. А., Высокомол. соед., **3**, 299 (1961).
91. Платэ Н. А., Шибаев В. П., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **6**, 638 (1964).
92. Каргин В. А., Кабанов В. А., Марченко И. Ю., Высокомол. соед., **1**, 94 (1959).
93. Каргин В. А., Соколова Т. И., Талипов Г. Ш., Высокомол. соед., **1**, 1670 (1959).
94. Каргин В. А., Андрианова Г. П., Кардаш Г. Г., Высокомол. соед., **9A**, 267 (1967).

95. Carothers W. H., Hill J. W., J. Am. Chem. Soc., 54, 1579 (1932).
96. J. Miklowitz, J. Coll. Sci., 2, 193, 217 (1947).
97. Козлов П. В., Кабанов В. А., Фролова А. А., ДАН, 125, 118 (1959).
98. Каргин В. А., Соколова Т. И., Рапопорт-Молодцова Н. Я., Высокомол. соед., 6, 1559, 1562 (1964).
99. Каргин В. А., Соколова Т. И., ЖФХ, 29, 469 (1955).
100. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., сб. «Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов», том I, стр. 117, Изд. АН СССР, 1941.
101. Берестнев В. А., Разиков К. Х., Алексеева Е. С., Каргин В. А., ДАН, 139, 1093 (1961).
102. Берестнев В. А., Разиков К. Х., Каргин В. А., Хим. волокна, № 4, 51 (1962).
103. Каргин В. А., Михайлов Н. В., ЖФХ, 14, 195 (1940).
104. Михайлов Н. В., Каргин В. А., Бухман В. Н., ЖФХ, 14, 205 (1940).
105. Михайлов Н. В., Каргин В. А., сб. «Труды четвертой конференции по высокомолекулярным соединениям», Изд. АН СССР, 1948, стр. 138.
106. Бартнев Г. М., ДАН, 110, 805 (1956).
107. Журков С. Н., Абасов С. А., Высокомол. соед., 3, 450 (1961).
108. Журков С. Н., Абасов С. А., Высокомол. соед., 4, 1703 (1962).
109. Журков С. Н., Регель В. Р., Санфиорова Т. П., Высокомол. соед., 6, 1092 (1964).
110. Журков С. Н., Вестник АН СССР, № 11, 78 (1957).
111. Журков С. Н., Томашевский Э. Е., сб. «Некоторые проблемы прочности твердого тела», Изд. АН СССР, 1959, стр. 68.
112. Журков С. Н., Абасов С. А., Высокомол. соед., 3, 441 (1961).
113. Регель В. Р., Лексовский А. М., ФТТ, 4, 949 (1962).
114. Бартнев Г. М., Зуев Ю. С., Прочность и разрушение высокоэластических материалов, Изд. «Химия», 1964 г.
115. Гуль В. Е., Прочность полимеров., Изд. «Химия», 1964.
116. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н., Структура и механические свойства полимеров, Изд. «Высшая школа», 1966.
117. Stuart H. A., Die Physik der Hochpolymeren, Bd. II, Springer, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1953.
118. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И., Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1963.
119. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я., Структура макромолекул в растворах, Изд. «Наука», 1964.
120. Nagdy W. V., Proc. Roy. Soc., 66, 95 (1900)
121. Katz J. R., Koll. Chem. Beih., 9, 1 (1918).
122. Папков С. П., Каргин В. А., Роговин З. А., ЖФХ, 10, 607 (1937).
123. Каргин В. А., Папков С. П., Роговин З. А., ЖФХ, 13, 206 (1939).
124. Тагер А. А., Каргин В. А., ЖФХ, 15, 1029, 1036 (1941).
125. Козлов П. В., Физико-химия эфироцеллюлозных пленок, Госкиноиздат, 1948 г.
126. Тагер А. А., сб. «Высокомолекулярные соединения», вып. 3, 1945, стр. 1, Госхимиздат; Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1951; Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
127. Flory P. J., Principles of Polymer chemistry, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
128. Томра Н., Polymer Solutions, Butterworth scientific Publications, London, 1956.

129. Huggins M. L., Physical chemistry of high polymers, J. Wiley a. Sons, N. Y., 1958.
130. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л., Физика и химия макромолекул, Изд. «Наука», 1965.
131. Каргин В. А., Факиров С. Х., Бакеев Н. Ф., ДАН, 159, 885 (1964).
132. Каргин В. А., Бакеев Н. Ф., Факиров С. Х., Волын-ский А. Л., ДАН, 162, 851 (1965).
133. Brönsted J. N., Z. phys. Chem., Bodenstein Festband, 257 (1931).
134. Flogy P. J., J. Chem. Phys., 9, 660 (1941); 10, 51 (1942).
135. Huggins M. L., J. Chem. Phys., 9, 440 (1941); J. Phys. Chem., 46, 151 (1942).
136. Жуховицкий А. А., ЖФХ, 20, 257 (1946).
137. Слонимский Г. Л., Комская Н. Ф., ЖФХ, 30, 1746 (1956).
138. Струминский Г. В., Слонимский Г. Л., ЖФХ, 30, 1941 (1956).
139. Слонимский Г. Л., Струминский Г. В., ЖФХ, 30, 2144 (1956).
140. Комская Н. Ф., Слонимский Г. Л., ЖФХ, 30, 1529 (1956).
141. Каргин В. А., Малинский Ю. М., ДАН, 73, 967 (1950).
142. Журков С. Н., сб. «Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям», Изд. АН СССР, 1945 г., стр. 66; ДАН, 47, 493 (1945).
143. Журков С. Н., Лерман Р. И., ДАН, 47, 109 (1945).
144. Козлов П. В., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660 (1964).
145. Тимофеева В. Г., Козлов П. В., сб. «Целлюлоза и ее производные», Изд. АН СССР, 1963, г., стр. 171.
146. Каргин В. А., Козлов П. В., Асимова Р. М., Ананьева Л. И., ДАН, 135, 357 (1960).
147. Козлов П. В., Асимова Р. А., Перепелкин А. Н., Высокомол. соед., 4, 124 (1962).
148. Разинская И. Н., Козлов П. В., Штаркман Б. П., Игнатьева Л. П., Высокомол. соед., 5, 1850 (1963).
149. Талипов Г. Ш., Соколова Т. И., Каргин В. А., Высокомол. соед., 4, 1718 (1962).
150. Зубов П. И., Журкина З. Н., Каргин В. А., Коллоид. ж., 9, 109, 367 (1947).
151. Зубов П. И., Журкина З. Н., Каргин В. А., ДАН, 67, 659 (1949).

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Агрегатное состояние 80  
Агрегация макромолекул 66, 179  
Активность свободных радикалов 131  
Аморфная фаза 64—67, 139, 144  
Аморфные полимеры 65, 94, 143, 145  
    ориентированные 172 сл.  
Амплитуда деформации 109—116  
Анизотропия  
    прочности 180, 181  
    свойств 154, 169, 174, 178 сл.  
Анизотропные структуры 40  
Аномалия термодинамических свойств 77  
Асимметричное состояние 30  
Атермические системы 197  
Ближний порядок макромолекул 24,  
    26, 27, 81  
Блоксополимеры 15  
Внутренняя энергия 189, 190, 193  
Время  
    перехода 69  
    релаксации 71—75, 107, 133  
Вторичные структуры 47  
Высокоэластическая деформация 82,  
    95, 100, 102, 106, 121, 130, 177  
    вынужденная 95, 96, 161, 165  
    задержанная 161  
    обратимая 82, 100, 166  
    равновесная 100, 101  
Высокоэластическое состояние 40,  
    81—83, 87—89, 99 сл., 143,  
    181, 209  
Высокоэластичное тело 82  
Вязкое течение 20, 79, 86, 100, 130,  
    207  
Вязкость жидкости 73, 85, 92  
    лиофобных коллоидов 9  
    полимеров 89, 99, 125, 206  
    разбавленных растворов 132, 133  
Вязко-текучее состояние 84, 85,  
    120 сл.  
Гибкость макромолекул 68, 71, 72,  
    75—76 сл., 86, 92, 99, 102,  
    104, 167, 178, 194—197  
Гистерезис 69, 70, 113  
    температурный 143, 145  
Глобулы 28, 29, 31, 33—36, 64, 67, 140  
    мономолекулярные 34, 39  
    полимолекулярные 40  
Глобулярные кристаллы 139  
Глубина кристаллизации 163  
Давление осмотическое 10  
Дальний порядок макромолекул 24,  
    26, 81  
Двойственность структуры 82  
Двухкомпонентные системы 185 сл.  
Дезориентация 166, 168, 169, 172,  
    173, 175

- Дендритное строение 39, 40, 45, 157  
 Дефектность строения кристаллов 47, 65, 179  
 Дефекты ориентации 171, 172  
 Деформация растяжения 58, 70  
 Дипольные группы 93  
 Дифракция 175, 176  
 Длительность релаксации 70  
 Долговечность полимерных тел 184  
 Жесткость макромолекул 66, 79, 168, 177, 194  
 Зародышеобразователи 149—151  
 Ингибиторы 183  
 Каландровый эффект 165  
 Кажущаяся остаточная деформация 121  
 Кинетика кристаллизации 65  
 Кинетическая теория высокоэластичности 101—103, 108  
 Коллоиды лиофильные, лиофобные 10, 11  
 Конденсированные системы 105  
 Конформации макромолекул 17—19, 95, 103, 104, 195  
 Коэффициент вязкости 20  
 Кривая растяжения 162  
 Крип 121  
 Кристаллизация 25, 48, 65, 139 сл., 157, 177  
 низкомолекулярных соединений 157  
 при одноосном растяжении 142  
 Кристаллическая фаза 47, 81, 139  
 Критерии фазовых состояний  
 структурные 64, 65, 173, 177  
 термодинамические 64, 65, 173, 177  
 Ленты 46—51  
 Лиофобные растворы 186, 188  
 Макромолекула 11  
 Максимум механических потерь 116  
 сдвига фаз 113, 114  
 Межмолекулярное взаимодействие 105, 179  
 Механизм  
 кристаллизации 48  
 разрушения полимерного тела 178 сл.  
 Механическая модель линейного полимера 134 сл.  
 Механические потери 114, 116  
 Механическое застеклование полимеров 127  
 Механохимические процессы 182, 183  
 Мицеллы 45  
 Модуль высокоэластичности 101  
 Молекулы цепные 15, 16  
 внутреннее вращение 16  
 потенциальный барьер внутреннего вращения 19  
 Молекулярная подвижность 34, 36, 40  
 Молекулярный вес 68, 128, 129, 162, 199  
 Морозостойкость 110, 111, 208  
 Набухание полимера 132, 188, 199, 201  
 Надмолекулярная структура 24 сл., 72, 105, 147—149, 169, 186, 211  
 аморфных полимеров 28 сл.  
 кристаллических полимеров 44 сл., 155  
 Напряжение рекристаллизации 160—162  
 Необратимая деформация 85, 120, 121, 129, 166  
 Неоднородность распределения механических напряжений 179, 181  
 Неравновесное состояние 74, 75, 99, 144—147  
 Неравномерность напряжений 137  
 Нерастворимость полимеров 196  
 Неупорядоченные структуры 43, 152  
 Ориентация 15, 71, 73, 118, 154, 159, 160, 166—170, 172, 176, 177  
 Пачки 27, 31, 32, 45, 46, 47, 64, 65, 96, 97, 105, 140, 179

- Переохлаждение аморфного полимера 146
- Период  
идентичности 44, 64  
силы 109
- Плавление 158, 160, 170
- Пластины 47, 48, 58
- Пластификация 91, 167, 185, 204 сл.
- Пластическая деформация линейных полимеров 131
- Поверхностное натяжение 47, 48
- Подвижность звеньев 92, 93
- Ползучесть 121
- Полимерные стекла 91 сл.
- Полиморфизм 48
- Полосатые структуры 36, 37, 40, 51
- Полидисперсность полимеров 46, 199, 200
- Поляризация диэлектриков 118
- Потенциальный барьер внутреннего вращения 19, 76, 103, 105
- Правило фаз 186
- Предел вынужденной высокоэластичности 95, 96, 161
- Пространственно-структурированные полимеры 132
- Прочность  
высокоэластичных полимеров 179—182  
глобулярных стеклообразных полимеров 30, 31  
закристаллизованных полимеров 142
- Равновесие системы 68, 123, 144
- Расслоение системы 31
- Растворимость полимеров 185 сл.  
аморфных 185, 196  
кристаллических 201
- Растворы полимеров 7, 132  
аномалия 11  
концентрированные 205 сл.  
разбавленные 133, 200, 219
- Растяжение 126, 127, 160  
одноосное 152—154, 183  
сферолитов 169, 170
- Регулирование процесса кристаллизации 149
- Регулярные структуры 24
- Рекристаллизация 158, 159
- Релаксационные явления 27, 68 сл., 106 сл., 133, 137
- Самоторможение ориентации 166
- Сегмент цепи 79, 89, 124, 130, 197, 198
- Сегмента  
величина 76, 80, 90  
модель 135
- Симметрия  
наложенного поля 174  
расположения молекул 174, 175
- Синерезис 217
- Синусоидальный процесс деформации 109
- Складчатые структуры 46
- Скорость  
деформации 79, 100  
диффузии 92, 188  
растворения 199  
релаксации 70, 71—100
- Смещения процессы 188—193
- Совместимость полимеров с растворителями 185 сл.
- Сольватация 11—13, 198
- Сополимер привитой 15
- Стационарный процесс течения 122, 132
- Стекла полимерные 91 сл.
- Стеклообразное состояние 84 сл., 107, 116
- Степень  
кристалличности 25, 64, 67  
ориентации 163, 165  
полимеризации 98
- Структура  
атактическая 14  
изотактическая 14  
микрорекристаллов 25  
пластинчатая 48, 58  
синдиотактическая 14  
сферолитов 48, 67, 155, 169  
фибрилярная 155  
эластомеров 52, 53



- Структурная вязкость 132, 214  
Структурные превращения при растяжении 154  
    методы исследования 176  
Студни 213 сл.  
Ступенчатое плавление 155  
Сферолиты 48—53, 58, 140, 149, 158
- Тактоиды 157, 158  
Текучесть полимеров 120, 129, 207, 218  
Температура  
    плавления 84, 85, 143—146, 169  
    разложения 81  
    смешения 198  
    стеклования 86—91, 97, 167, 169, 207, 211  
    текучести 86, 87, 89, 128, 129, 143—146, 209, 210  
    хрупкости 94—97  
Теплообразование 113, 116, 117  
Теплосодержание 189  
Теплота  
    активации вязкого течения 79, 124, 206, 207  
    испарения 124, 178  
    смешения 190, 202  
Термодинамический потенциал 188, 189  
Термодинамическое равновесие 157, 163  
Термомеханическая кривая 86—88  
Течение полимеров 124 сл.  
Тиксотропия 133  
Трещин развитие 181, 182
- Упорядоченность макромолекул 24, 65, 133, 158, 180, 181  
Упругие деформации 92, 169
- Упруго-высокоэластическая система 137  
Упругость  
    пара пластификатора 208  
    энтропийная 18, 104  
Утомление высокоэластичных тел 131
- Фазовые  
    переходы 174  
    превращения 24, 157—161, 174  
    состояния 80, 81, 161, 175, 176  
Фибриллы 36, 38—40, 42—44, 48, 49, 53, 59, 170  
Флуктуация энергии 92
- Характеристическая кривая растяжения 162  
Химическая модификация 149  
Химическое течение 130—132  
Хрупкость стекол 94—97, 213
- Центры кристаллизации 140, 141
- Частотные характеристики 110
- Шейка при растяжении 153—155, 159—162
- Энергия  
    активации 19, 92, 124  
    взаимодействия 81, 190, 206  
    теплового движения 92  
    химической связи 178, 183  
Энтропийная упругость 18, 104  
Энтропия  
    активации вязкого течения 207  
    плавления 202  
    смешения 189—197, 202  
Эффективная жесткость макромолекул 166  
Эффективный молекулярный вес 77

Валентин Алексеевич Каргин,  
Григорий Львович Слонимский

**КРАТКИЕ ОЧЕРКИ ПО ФИЗИКО-ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ**

М., Издательство «Химия», 1967 г.

232 с.

УДК 541.64.:541.1

Редакторы А. Я. Малкин, А. А. Рогайлина  
Техн. редактор М. З. Басина  
Художник К. М. Егоров  
Корректоры Р. А. Вилкомирская, С. Л. Федотова

Подписано к печати 7/VI 1967 г. Т 06552  
Формат бумаги 60 × 90 1/16. Бум. л. 7,25. Печ. л. 14,5  
Уч.-изд. 13,98. Тираж 15000 экз. Зак. 726. Цена 1 р. 62 к.  
Бумага мелованная. Тем. плян 1966 г. № 10

Московская типография № 16 Главполиграфпрома  
Комитета по печати при Совете Министров СССР.  
Москва, Трехпрудный пер., 9.

Отсканировал: MrKarleon

Указанные опечатки устранены при сканировании.

**ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ**

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
5	4 сверху	ХИМИКО	ХИМИЮ
20	12 снизу	СВОЙСТВ	СВОЙСТВА
30	17 сверху	эдестин или вирус	эдестина или вируса
85	15 и 14 снизу	от 20 до 30 °С.	в 20—30°.
117	5 снизу	образцом,	образом,
143	Рис. VII.3	Ш	Ж
211	Рис. X.3	T <sub>1</sub>	T <sub>T</sub>
232	5 снизу	1 р. 60 к.	1 р. 62 к.

Цена 1р.62к.



КРАТКИЕ ОЧЕРКИ ПО ФИЗИКО-ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ