

**К**урс

Г.М. БАРТЕНЕВ  
Ю.В. ЗЕЛЕНЕВ

**Ф**изики

**И**зики

**П**олимеров

**О**лимеров

Г. М. БАРТЕНЕВ  
Ю. В. ЗЕЛЕНЕВ

# КУРС ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ

Под ред. докт. физ.-мат. наук  
проф. С. Я. ФРЕНКЕЛЯ

„Допущено Министерством высшего и среднего  
специального образования СССР в качестве  
учебного пособия для студентов  
химических и химико-технологических  
специальностей вузов“



ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“  
Ленинградское отделение • 1976

**Бартенев Г. М., Зеленеv Ю. В.**

**Б 26** Курс физики полимеров. Под ред. проф. С. Я. Френкеля. Л., «Химия», 1976.

Стр. 288, рис. 132, табл. 4, список литературы — 72 названия.

Книга содержит сведения о молекулярной и надмолекулярной структуре высокомолекулярных соединений и взаимосвязи ее с важнейшими физическими свойствами. Подробно описаны явления стеклования и релаксационные процессы, структурные превращения полимеров.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов университетов и физических факультетов пединститутов, а также химико-технологических вузов, специализирующихся в области физики твердого тела, а также физико-химии полимеров. Она будет несомненно полезна инженерно-техническим и научным работникам, занятым получением, исследованием и применением полимерных материалов.

Б  $\frac{20505-058}{050(01)-76}$  58-76

547

Рецензенты: чл.-корр. АН СССР В. Н. Цветков,  
докт. физ.-мат. наук, проф. С. Я. Френкель

Редактор В. А. Станкевич  
Технический редактор Е. М. Соболева  
Корректор Б. Н. Тамаркина  
Переплет художника Л. А. Яценко

М-16777. Сдано в наб. 6.10.75 г. Подп. в печ. 13/11 1976 г. Формат бумаги 60×90<sup>1/16</sup>.  
Бумага типогр. № 2. Усл. печ. л. 18, Уч.-изд. л. 20,53. Цена 88 коп. Тираж 11 000 экз.  
Заказ № 846. Изд. № 253.

Издательство «Химия», Ленинградское отделение  
191186, Ленинград. Д-186. Невский пр., 28

Ордена Трудового Красного Знамени  
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой  
«Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета Министров СССР,  
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

В настоящее время ни на одном языке не существует полного курса физики полимеров, который можно было бы сравнивать с курсом физики О. Д. Хвольсона, немецким «Хандбук фюр физик» или многотомным курсом теоретической физики Ландау и Лифшица. Впрочем, в эпоху научно-технической революции и полные курсы «просто» физики или даже «только» теоретической физики становится написать не только трудно, но, пожалуй, и невозможно. Видимо, классическая серия Ландау и Лифшица является последним более или менее полным курсом части физики.

Поэтому вряд ли можно претендовать и на изложение в сжатой форме полного курса физики полимеров, тем более, что эта область физики молодая и эволюционирующая не вполне обычным образом: хорошо известно, что физика и химия полимеров возникли с сильным запаздыванием, и технология полимеров опередила их на несколько десятилетий. Это породило разнобой даже в некоторых определениях, массу семантических неопределенностей и до сих пор не решенных проблем, касающихся способа изложения материала, не говоря уже о фундаментальных проблемах самой физики. Соответственно, учебников или учебных пособий по физике полимеров почти нет.

Отечественная или переводная литература по физике полимеров носит скорее монографический характер. Исключение составляют книги Бреслера и Ерусалимского «Физика и химия макромолекул» [1] и недавно вышедшая «Структура и механические свойства полимеров» Гуля и Кулезнева [2]. Но первая из книг, как явствует из ее названия, посвящена макромолекулам, вторая предназначена для студентов не физиков (можно было бы назвать и ряд других пособий с выраженным — в силу особенностей эволюции физики и химии полимеров — технологическим уклоном). Написанной физиками книги, где трактовались бы основные свойства полимеров в массе, их статистическая механика, термодинамика и физическая кинетика — вообще нет, а в ряде компилятивных курсов проблемы физической кинетики, термодинамики и статистической механики полимеров (которые необходимо рассматривать в связи со структурной механикой) были донельзя искажены.

Если говорить о сегодня физике полимеров, то это — молекулярная и «надмолекулярная» физика, требующая для своего

развития специфической трансформации аппарата «низкомолекулярной» физики. С этих позиций и написана книга Г. М. Бартенева и Ю. В. Зеленева.

К этому следует добавить, что заслуженный деятель науки, доктор химических наук, профессор Г. М. Бартенева, работающий заведующим лаборатории структурообразования института физической химии АН СССР, является главой известной советской научной школы в области физики органических и неорганических полимеров. Его исследования в основном посвящены вопросам физической кинетики и структурной механики полимерных каучукоподобных материалов и неорганических стекол.

Представитель этой же научной школы доктор физико-математических наук, профессор Ю. В. Зеленева, работающий заведующим кафедрой физики в Московском текстильном институте, занимается исследованием взаимосвязи строения и молекулярной подвижности полимеров. Его вклад в физическую кинетику полимеров связан с обоснованием важного принципа их исследования — релаксационной спектрометрии, позволяющей изучать свойства полимеров на разных уровнях их молекулярной и надмолекулярной организации в широких температурно-частотных диапазонах.

Как уже упоминалось, нейтральных эрудитов типа О. Д. Хвольсона в физике полимеров нет (да и вряд ли они остались в физике вообще). Поэтому требование о высоком профессиональном уровне авторов *a priori* предполагает у них наличие своей точки зрения. А это подразумевает и форму подачи материала. У каждой школы, заслуживающей этого названия, должен быть, в некотором роде, свой подход к физике полимеров. В этом нет ничего плохого или противоположного, если учесть, к тому же, молодость физики полимеров как самостоятельного раздела физики. Я с тем большим спокойствием позволяю себе утверждать это, что книга — еще в черновом варианте — получила высокую оценку такого авторитета в области физики полимеров, каким является член-корр. АН СССР В. Н. Цветков, лидер существенно иной школы, исповедующей совершенно иную точку зрения на то, как должны быть расставлены акценты в физике полимеров.

Попытки писать о полимерах все и вообще заранее обречены на неудачу, и даже в получивших широкое распространение книгах беспорочно компетентных в области химии и физической химии авторов содержатся ошибки, порожденные тем, что, вторгаясь в некоторые области физики, эти авторы пренебрегают количественными подходами там, где они на самом деле необходимы; в итоге получаются, в лучшем случае, очень спорные выводы, которых легко можно было бы избежать, прибегнув к простым расчетам. Число примеров, обосновывающих развиваемый тезис, можно было бы сделать весьма большим; укажу лишь, что применение элементарных принципов корреляционного анализа без всякой дискуссии показало бы наличие дальнего порядка в целлюлозе, а значит и ее кристаллическую природу (если только не

пытаться трансформировать само понятие «кристалличность», что делалось, хотя такие попытки являются абсурдом).

Однако, если глава физической школы исповедует свой взгляд на физику, то некоторые параграфы его книги, затрагивающие другие взгляды, могут содержать весьма спорные утверждения. Основную свою задачу как редактора я и определил, как предотвращение подобных спорных интерпретаций.

В то же время право авторов представлять даже в учебном пособии идеи своей школы не освобождает их и редактора (принадлежащего к другой школе) от обязанности ознакомить читателей и с иными взглядами на вещи и подходами.

При редактировании гл. V, VII и VIII мне существенную помощь оказали Ю. Н. Панов, Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, А. М. Лобанов, В. А. Шевелев и А. И. Кольцов, которым выражаю свою искреннюю признательность.

*С. Я. Френкель*

## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

В настоящее время курсы физики полимеров (или некоторые разделы этих курсов) читаются на физических и химических факультетах университетов и педагогических институтов, а также в ряде технических вузов.

Для химических и химико-технологических специальностей вузов имеются учебные пособия с выраженным физико-химическим уклоном [1—5]. Однако в них не учитываются фундаментальные принципы статистической физики, физической кинетики и частично термодинамики («обычной», а не «химической» или «технической»), а также не используются математические методы физики, что привело к разнобразной и нечеткости при описании структуры и свойств полимеров в конденсированном состоянии. Непосредственным источником нечеткости, касающейся представлений о структуре полимеров, особенно некристаллических, является игнорирование такого определяющего кинетического параметра, как подвижность (тепловое движение) ее элементов на разных уровнях структурной организации.

При наличии в отечественной литературе ряда специализированных монографий по отдельным вопросам физики полимеров [5—11] нет ни учебника, ни учебного пособия по полимерам для физиков. Можно лишь упомянуть книгу Бреслера и Ерусалимского «Физика и химия макромолекул» [1], но, во-первых, она вышла 10 лет назад и частично устарела, а, во-вторых, в ней совершенно не затрагиваются вопросы физики полимеров в конденсированном состоянии.

На протяжении последних 20 лет авторами читались циклы лекций по физике полимеров для студентов и аспирантов ряда высших

учебных заведений Москвы и других городов Советского Союза (Московском и Кабардино-Балкарском государственных университетах, Московском текстильном институте, Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева, Московском институте электронного машиностроения и Московских педагогических институтах им. В. И. Ленина, Н. К. Крупской и В. П. Потемкина), а также в теоретических специализированных школах по структуре и свойствам полимеров (Ужгород, 1968 г.) и по релаксационным явлениям в полимерах (Ленинград, 1969 г.). Материалы этих лекционных курсов и положены в основу данного учебного пособия, адресованного прежде всего студентам старших курсов и аспирантам физических факультетов университетов и педагогических институтов. Поэтому настоящее учебное пособие предусматривает определенный уровень подготовки читателей.

Прежде всего, предполагается, что читатели в достаточной мере хорошо ориентируются в термодинамике, физической кинетике и статистической физике, скажем, в объеме недавно изданных курсов Ансельма [12] или Румера и Рывкина [13]. Это означает, что они поймут принципиально важные математические выкладки в гл. II, IV и VI и в то же время смогут сами дополнить простыми расчетами те главы и параграфы, где в силу ограниченности объема соответствующие расчеты опущены.

Далее принимается, что читатели знакомы с основами теории колебаний и механики в рамках общих курсов физики для физических факультетов вузов.

Наконец, укажем, что пособие адресовано читателям, имеющим знания в области физики и физической химии полимеров. Как минимум, они должны быть знакомы с этими дисциплинами в объеме упомянутой книги Бреслера и Ерусалимского [1]; мы рекомендуем также для лучшей ориентировки в проблематике физики полимеров предварительно прочитать недавно вышедшую в переводе и под редакцией Платэ популярную, но свободную от какой-либо вульгаризации книгу Трилора «Введение в науку о полимерах» [14] и очерк С. Я. Френкеля [15, с. 176—270].

Физика полимеров в той части, которая рассматривает полимеры как конструкционные материалы, является сравнительно новым разделом физики твердого тела [15]. Физику твердого тела, и физику полимеров в частности, интересует связь между строением и свойствами веществ. Любые твердые тела, в том числе и полимеры, представляют собой сложные системы, в которых можно выделить ряд важнейших подсистем (решетка, молекулы, атомные ядра, система электронов, система спинов, фононы и др.). Хотя указанные подсистемы связаны между собой, воздействия на твердые тела различных силовых полей (механических, электрических и магнитных) вызывают раздельное проявление их особенностей. Этим определяется эффективность изучения взаимосвязи строения и физических свойств различных твердых тел методами электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонанса, а также диэлектрическими и акустическими методами.

Настоящее пособие — это введение в физику конденсированного состояния в основном некристаллизующихся полимеров. Выбор этот обусловлен следующими соображениями.

1. Одним из наиболее характерных свойств полимеров, заложенных уже в самой структуре линейных макромолекул, является способность к большим обратимым деформациям (высокоэластические деформации, каучукоподобная эластичность). Релаксационная природа высокоэластической деформации полимеров впервые была установлена в СССР Александровым и Лазуркиным. Высокоэластичность реализуется лишь в определенном температурном диапазоне; на нижней границе этого диапазона полимеры переходят в твердое (точнее, твердообразное) состояние, а на верхней становятся более или менее обычными жидкостями, хотя и с высокой вязкостью. Эти переходы не связаны с изменением структуры, т. е. не являются фазовыми, а имеют чисто кинетическую (релаксационную) природу. Границы этих переходов (как, впрочем, и фазовых) не являются неизбежными и зависят от давления, внешних полей и т. д. Однако, в отличие от фазовых переходов, положение этих границ очень сильно зависит от скорости воздействия на систему.

Кристаллизующиеся полимеры в твердом состоянии ведут себя во многом, как обычные твердые тела, и образование кристаллической решетки практически полностью подавляет их специфические механические (релаксационные) свойства.

2. Другое фундаментальное релаксационное свойство полимеров связано с их способностью к стационарному (или нестационарному) продольному течению, могущему привести к переходу системы в ориентированное состояние; на этом основаны все современные методы получения химических волокон.

Продольному течению противодействуют силы поверхностного натяжения и обратимые компоненты деформации; поэтому реализовать его возможно лишь во вполне определенном диапазоне скоростей растяжения и температур. В кристаллизующихся полимерах осуществить продольное течение можно лишь при высоких температурах (выше температуры плавления) и обычно это течение приводит к ориентационной кристаллизации (см. гл. VI).

3. Соответственно, рассмотрение указанных фундаментальных свойств и переходов между различными релаксационными состояниями (о терминологии см. гл. I) должно вестись с позиций физической кинетики, подкрепленных термодинамикой и статистикой. Именно такой характер изложения в основных главах книги (с II по VIII).

4. С ужесточением цепей постепенно утрачивается способность к большим обратимым деформациям и сглаживаются границы между релаксационными состояниями. Хотя сами по себе жесткоцепные полимеры представляют большой теоретический и практический интерес (очень коротко они рассмотрены в § 2 гл. I), детальный их анализ увел бы нас в сторону. В равной мере, кристаллизация гибкоцепных полимеров, существенно влияя на их

структуру, совершенно исказила бы релаксационные характеристики, четко прослеживаемые на некристаллизующихся полимерах. А, повторяем, понимание кинетической природы релаксационных состояний полимеров является первым и необходимым шагом в изучении физики полимеров вообще.

Некоторые аспекты кристаллического состояния рассмотрены в связи со свойствами ориентированных систем и с методами «зондирования» структуры полимеров (гл. VII и VIII). Но в целом кристаллическое состояние и фазовые переходы нами не рассматривались. Во Введении и гл. I произведена своего рода «отбраковка» материала: речь идет не столько о том, чему посвящена книга, сколько о том, чему она не посвящена.

В соответствии с изложенными позициями в книге очень кратко освещены общие сведения о структурной организации полимеров и о подвижности элементов структуры. Обсуждаются основные вопросы физической кинетики, термодинамики и статистической физики полимеров. Рассматриваются процессы ориентации и вязкого течения полимеров разного строения, находящихся в различных релаксационных состояниях. С учетом современных представлений о молекулярном строении и структурной организации аморфных полимеров обсуждаются особенности проявлений их электрических и магнитных свойств.

В то же время не рассматриваются прочность и разрушение полимеров, кроме некоторых специальных проблем (гл. VI), а также внешнее трение и износ полимеров, так как недавно были изданы соответствующие монографии [6, 16, 17].

По просьбе авторов Введение, §§ 1, 2 гл. I, § 1 гл. II, § 6 гл. VI и заключения ко всем главам написаны С. Я. Френкелем, а § 3, 4 гл. I и § 2 гл. II — нами совместно.

Гл. V была просмотрена Ю. Н. Пановым, гл. VI — А. А. Валишиным, гл. VII — Б. И. Сажиним, А. М. Лобановым, Т. И. Борисовой, Л. Л. Бурштейн, а гл. VIII — В. А. Шевелевым и А. И. Кольцовым, сделавшим ряд полезных замечаний и внесших важные предложения, большинство которых было авторами учтено при доработке соответствующих материалов. Авторы выражают им за это свою искреннюю признательность.

За ряд полезных советов авторы выражают благодарность Г. Л. Слонимскому и Г. В. Виноградову.

Авторы признательны чл.-корр. АН СССР В. Н. Цветкову, критически просмотревшему рукопись учебного пособия в целом.

Г. М. Бартенев  
Ю. В. Зеленев

## ВВЕДЕНИЕ

В официальной системе классификации естественных наук (см. приложение к инструкции ВАК 1972 г. или документы Президиума Академии Наук СССР) физике полимеров отведена весьма скромная позиция, обозначаемая «Физика и механика полимеров», причем союз «и» в этом классификационном определении нуждается в специальном комментарии. Это самое «и» относится к издержкам эволюции науки о полимерах, которая на несколько десятков лет отстала от технологии полимеров, на поверку оказывающейся технологией полимерных материалов — конструкционных пластмасс, резин, синтетических волокон, органических стекол, пленок и т. д. Разумеется, эксплуатационные характеристики этих материалов в первую очередь определяются их механическими свойствами. Отсюда пресловутое «и». Но сводить всю физику полимеров к обоснованию материаловедения, а все использование полимеров ограничивать конструкционными и иными материалами (в обычном значении этого слова) это почти то же, что сводить всю физику металлов к металлургии, забывая об электромагнетизме, как основе современной энергетики. Подробно об этом см. очерк [15, с. 176—270].

У полимеров есть присущие только им черты, которые и определяют их место в физике, а равно и сам предмет физики полимеров. Одной из первых таких черт, проявляющихся на макроскопическом уровне (и поэтому ранее других обнаруженной), является способность к большим обратимым деформациям — каучукоподобной эластичности в технике и мышечному сокращению в биологии.

Поэтому при первых попытках определения физики полимеров ей было выделено «собственное место» в физической механике твердых тел. Это, однако, неверно в принципе (сегодня это кажется очевидным), ибо каучукоподобное состояние, строго говоря, аналогично жидкому, с той только разницей, что изменения размеров и формы полностью обратимы. Впрочем, при всестороннем сжатии каучуки и резины ведут себя как обычные твердые тела. Отнесение физики полимеров к определенной категории агрегатного состояния еще больше запуталось, когда первые теории каучукоподобной эластичности (см. гл. III и IV) выявили энтропийную природу этой эластичности, аналогичную упругости газов.

Для выхода из тупика потребовалось разработать молекулярную теорию высокоэластичности; это дало резкий толчок к

развитию физики макромолекул и тут же породило новую тенденцию — считать физику полимеров «разросшейся областью» молекулярной физики. Это тоже неверно хотя бы потому, что механика полимеров реально существует, но вряд ли кому-нибудь придет в голову называть механику частью молекулярной физики.

Выход из этих семантических затруднений, в неявной форме впервые указанный, по-видимому, Я. И. Френкелем [18, гл. VIII], а в более явной Каргиным и Слонимским [19], состоит в том, что физику полимеров надо рассматривать, «привязывая» ее не к привычным агрегатным состояниям, а как физику особой формы конденсации вещества (не надо только путать здесь общее понятие *конденсация* с одним из конкретных способов получения полимеров — *поликонденсацией*), которая обладает таким же правом на самостоятельное существование, как, скажем, металлическое состояние.

Главным в металлическом состоянии является делокализация, или коллективизация электронов, чем обусловлены электромагнитные свойства, отличающие металлы от других веществ [20]. Впрочем, металлы можно перевести и в газообразное состояние; при этом, однако, исчезает их главная отличительная черта и электроны окажутся связанными со «своими ядрами».

Основными в структуре полимеров или, точнее, в полимерном состоянии, являются размеры и периодическое или псевдопериодическое (в сополимерах) строение молекул. Здесь особо следует подчеркнуть не всеми понимаемое обстоятельство, что именно линейные цепные макромолекулы — наиболее типичные «выразители» полимерного состояния. К ним примыкают умеренно разветвленные и умеренно сшитые (типа резин) системы, где цепочечная индивидуальность ветвей или участков между узлами сетки в достаточной мере сохраняется.

Поэтому структурная организация полимеров лишь на первый взгляд моделируется по аналогии с обычными твердыми телами, т. е. как сложная система, в которой можно выделить ряд главных подсистем (кристаллическая решетка в целом, элементарная ячейка, узлы, молекулы (или ионы), атомные ядра, их электронные оболочки и т. д.). В случае полимеров даже при наличии кристаллической решетки есть одна действительно главная подсистема — макромолекула, представляющая собой линейно-периодическую структуру из большого числа элементов — повторяющихся звеньев цепи; автоматически это порождает в макроскопической системе, безотносительно к тому, обладает ли она собственной периодической упорядоченностью (кристаллическостью), некие особые направления, где вместо вандерваальсовых сил действуют химические связи.

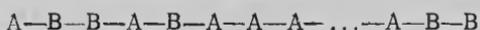
Возможность выделить эти основные направления утрачивается (это и есть упомянутое плохо понимаемое обстоятельство) по мере увеличения густоты разветвлений или сетки; в пределе исчезает физическое различие между полимерной сеткой и ковалентным

кристаллом; типичными примерами являются алмаз, графит или кварц.

В линейных полимерах макромолекулы представляют собой цепочечные последовательности повторяющихся звеньев, число которых обычно настолько велико, что уже саму макромолекулу надлежит трактовать как статистический ансамбль, подчиняющийся, однако, несколько необычной термодинамике малых систем. В этих системах некоторые интенсивные параметры становятся экстенсивными и наоборот [21, с. 229, 234, 240]; сами макромолекулы способны претерпевать фазовые переходы, размазанные, однако, по температуре и времени (что, впрочем, является лишь следствием правила Онзагера: абсолютно резкий фазовый переход возможен только для бесконечно большого кристалла) — и это сказывается на макроскопическом уровне, когда фазовые переходы осуществляются на «фоне» уже свершившегося более фундаментального перехода в полимерное состояние. Вопрос о правомочности трактовки перехода в полимерное состояние как особого фазового перехода достаточно обстоятельно не рассматривался, но аргументы в пользу этой точки зрения приведены в упоминавшемся очерке [15, с. 176—270] и в более поздних работах [22]. Главными аргументами являются полная применимость критериев переходов, связанных с группами симметрии [23], возможность изображения равновесной полимеризации или поликонденсации в виде обычных диаграмм свободная энергия — температура (с поправками на малость систем, которые особенно существенны на ранних стадиях процесса) и соображения, основанные на двухсторонней ограниченности температурного диапазона устойчивости полимерной серы [24, т. 2, с. 363—371].

Таким образом, в результате полимеризации или иного цепного или ступенчатого процесса возникают обладающие высоким уровнем автономности подсистемы, главной особенностью которых являются даже не размеры или способность к их изменению, а способность к хранению, передаче и реализации информации. Действительно, как правило, макромолекулы нельзя представить в виде континуума экземпляров; они не вырождены, каждая отличается от другой хотя бы способом чередования звеньев.

В самом деле, мы можем рассмотреть бинарный сополимер, состоящий из беспорядочно чередующихся звеньев А и В:



Если общее число связей в такой цепи равно  $n$  (т. е. степень полимеризации равна  $n + 1$ ), то, как легко убедиться, при равенстве числа звеньев А и В молекулу из  $(n + 1)$  звеньев можно построить (если считать только слева направо)  $2^n$  способами. Иными словами, такая молекула может содержать  $n$  битов информации.

Вот еще более яркий пример: все звенья одного типа, допустим, вида  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ , но радикал R может быть ориентирован по обе стороны плоскости, в которой располагается вытянутая цепь.

Если в последовательности этих ориентаций нет никакого порядка (атактический полимер; см. гл. I), то цепь можно изобразить, как на рис. 1.

Макромолекулы полимеров соответствующего химического состава и строения имеют вполне определенное пространственное расположение — конфигурацию. Изменение такого пространственного расположения (переход от одной конфигурации к другой) возможно лишь при разрыве химических связей.

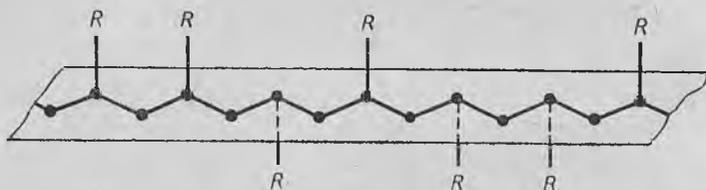


Рис. 1. К вопросу о различимости макромолекул идентичного состава, но с различной конфигурацией (кружки — атомы С, атомы Н не показаны).

Нетрудно убедиться, что цепь, состоящая из  $n + 1$  вполне одинаковых звеньев, все же может быть реализована в тех же  $2^n$  различных вариантах, или конфигурациях. Одна конфигурация будет отличаться от другой характером чередования ориентаций радикалов R относительно плоскости цепи.

Число конфигураций существенно увеличится при нарушении регулярности присоединения звеньев\*.

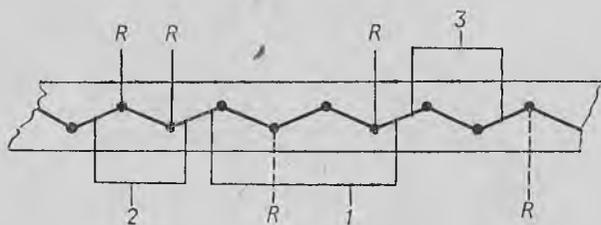


Рис. 2. Регулярное (1) и нерегулярное (2, 3) присоединение звеньев в цепи винилового полимера  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ : 2 — «голова к голове»; 3 — «хвост к хвосту».

При нарушении регулярности получают так называемые присоединения типа *голова к голове* или *хвост к хвосту* (рис. 2).

Другое возможное нарушение регулярности связано с выходом одного углеродного атома из плоскости цепи (рис. 3).

Как будет ясно из гл. I, число возможных конфигураций макромолекулы со степенью полимеризации  $n + 1$  может во много раз превосходить  $2^n$ ; ограничивая в определенной мере и определенным образом степени свободы каждого элемента ансамбля (т. е.

\* Отметим, что такие «ошибки синтеза» вполне аналогичны биологическим мутациям на молекулярном уровне

мономерного звена), конкретная конфигурация несет в себе информацию обо всех допустимых изменениях внешней формы — или конформациях, — которые может претерпеть макромолекула в результате внутривещного («микробронувского») теплового движения, представляющего собой реализацию этих степеней свободы. В отличие от конфигурационного превращения, изменение конформации макромолекулы не сопровождается разрывом химических связей (может иметь место лишь преодоление «физических» связей).

Соответственно, число способов упаковки макромолекул в полимерном теле весьма велико и физические свойства этого тела во многом зависят от того, каким образом оно было «собрано» из макромолекул и какие они при этом имели конформации.

Никакой аналогии подобной ситуации в простых телах нет.

При воздействии тепловых или силовых полей изначальный характер структуры меняется, но не так, как в простых телах, а посредством серии элементарных движений отдельных участков макромолекул, приводящих к изменению их конформаций. Даже при обычных фазовых переходах следует различать конфигурационный и конформационный вклады  $\Delta H$  и  $\Delta S$  в энтальпию и энтропию перехода, связанные, соответственно, с изменением характера взаимного расположения макромолекул (в простых телах все этим конфигурационным вкладом и ограничивается) и их конформаций. При плавлении, например, вклад изменения конформационной энтропии в температуру перехода

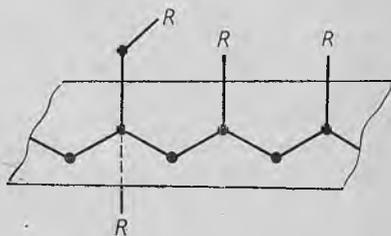


Рис. 3. Нерегулярность типа «лишней» боковой группы.

$$T_{\Pi} = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{\Delta S_1 + \Delta S_2} \quad (1)$$

(индексы 1 и 2 соответствуют конфигурационной и конформационной энтропии и энтальпии) часто оказывается определяющим. Величина  $\Delta S_2$ , непосредственно связанная с гибкостью макромолекул [24, т. 1, с. 614—620] в значительной мере предопределяет, быть ли полимеру каучуком, стеклом, теплостойким высокомолекулярным волокном и т. д. (см. гл. VI).

Итог краткого анализа специфических факторов, приносимых полимерностью макромолекул в физику высокомолекулярных соединений, мы можем сформулировать следующим образом.

1. Достаточно протяженные линейные макромолекулы представляют собой упрощенную одномерную версию шредингеровского аperiодического кристалла и являются носителями определенной информации. Физической или стереохимической характеристикой этой информации является конфигурация макромолекул. Существование такой нестираемой конфигурационной информации лежит в основе молекулярной кибернетики, частью которой можно считать молекулярную биологию [8, 15].

II. Конфигурационная информация реализуется только при наличии подвижности, которая определяется как гибкостью изолированной макромолекулы, так и межмолекулярными взаимодействиями, о которых мы пока не говорили (см. § 1 гл. I). Гибкость, или способность приобретать большее или меньшее число конформаций, прямым образом «закодирована» в конфигурации.

Растянутая за концы и затем предоставленная самой себе макромолекула за некоторое время  $\tau$ , именуемое *временем структурной релаксации*, приобретает наиболее вероятную конформацию статистического клубка. И наоборот, растянуть клубок за концы до *транс-зигзага*, изображенного на рис. 1 и 2, мгновенно невозможно: на это требуется время того же порядка  $\tau$ .

В конденсированном состоянии, в результате взаимодействий смежных звеньев разных цепей, подвижность снижается, т. е.  $\tau$  увеличивается. (Достаточно очевидно, что межмолекулярные взаимодействия также «закодированы» в конфигурации, так как определяются природой звеньев — см. гл. I). Это время  $\tau$  существенно — на много порядков — превышает единицу молекулярной шкалы времени, т. е.  $\tau_0 \approx 10^{-13}$  с [18, с. 13].

Поэтому из-за цепного характера макромолекул, их возможности конденсироваться в полимерное тело в разных конформациях, и, наконец, из-за того, что даже элементарные движения отдельных участков макромолекул характеризуются временами  $\tau' \gg \tau_0$ , фактор времени при отклике полимерной системы на любое внешнее воздействие начинает играть особую роль.

Этот важный тезис требует дополнительного разъяснения, для которого мы воспользуемся примером из совсем другой области. Как известно, в механике малых скоростей можно пренебрегать релятивистскими поправками. Ими уже нельзя пренебрегать при скоростях, сопоставимых со скоростью света.

Любая система не может изменить свою статистическую сумму мгновенно. Но если поправки к выводимым из статистической суммы характеристикам системы (энтропии, энергии Гиббса и т. д.), обусловленные этой немгновенностью, обычно пренебрежимо малы, то в случае полимеров из-за огромных времен структурной релаксации (часто превышающих  $10^{15}\tau_0$ ) такое пренебрежение недопустимо. Несоответствие длительности воздействия на систему времени структурной релаксации неминуемо приведет к тому, что тривиальную формулу изменения энергии Гиббса в условиях  $p = \text{const}$

$$\Delta G_0 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial G}{\partial T} dT \quad (2)$$

необходимо заменить на другую:

$$\Delta G = G(T_2) - G(T_1) = \int_0^t \frac{\partial G(t)}{\partial T} \frac{dT}{dt} dt \quad (3)$$

где  $t$  — время. Из-за сопоставимости  $t$  и  $\tau$  (подробно об этом см. § 4 гл. I) можно эту формулу переписать в виде:

$$\Delta G = \Delta G_0 \pm \delta \Delta G_t \quad (4)$$

где  $\Delta G_0$  — равновесное изменение энергии Гиббса, а  $\delta \Delta G_t$  — та самая поправка, которой теперь уже пренебрегать нельзя, ибо она может оказаться того же порядка, что и  $\Delta G_0$  [21, с. 229, 234, 240; 22].

II. Даже если макромолекулы жесткоцепные, т. е. по каким-то причинам неспособны к изменению формы [ $\Delta H_2$  и  $\Delta S_2$  в соотношении (1) равны нулю], уже из-за одной только их величины изменение конфигурации полимерной системы в целом требует несравненно больших времен, чем в простых системах, и соотношения (3) и (4) сохраняют силу, хотя в них теперь будут отсутствовать конформационные компоненты.

Возвращаясь к тому, что же такое физика полимеров и принимая, что полимерное состояние как форма конденсации вещества имеет такое же право на существование, как твердое состояние, металлическое состояние, плазма и т. п., мы можем определить обычные разделы физики и применительно к полимерам — это механика, молекулярная физика, электродинамика, физическая кинетика, статистическая механика, оптика, термодинамика и т. д. Однако в системе этой привычной классификации физическая кинетика приобретает главенствующую роль, потому что на разных уровнях структурной организации полимеров процессы одинаковой природы протекают с разными скоростями, а, как следствие этого, конечное состояние полимерной системы в целом не является однозначной функцией температуры, давления, напряженности электрического или магнитного поля и т. п., но зависит и от времени, в течение которого эти действующие факторы ( $x$ ) изменились на величину  $\Delta x$ . При одних и тех же  $\Delta x$ , но разных  $dx/dt$  конечные состояния системы могут кардинально различаться, что в общем виде отражено в соотношениях типа (3) и (4).

Заметим, что эти конечные состояния могут различаться энергиями Гиббса, но могут быть и эквиэнергетическими и тем не менее различными, так как одним и тем же значениям энергий Гиббса и температурам может соответствовать практически бесконечный набор  $H$  и  $S$ :

$$G = H - TS \quad (5)$$

Непосредственное «вторжение» кинетики в термодинамику наглядно иллюстрируется добавлением по крайнем мере одной дополнительной оси — времени — к привычным диаграммам состояния  $G - T$  (рис. 4, а). Верев кривых на этом рисунке соответствует разным конечным энергиям Гиббса, каждая кривая  $G(T, t)$ , или точнее  $G(T, dT/dt)$ , представляет собой плоское сечение некоей сложной поверхности энергии Гиббса. Другой вариант (рис. 4, б) соответствует набору эквиэнергетических состояний, достигнутых при

разных  $dT/dt$ ; так как производные  $(dG/dT)_p = -S$  в точке 2 для каждой из кривых различны, реализуется второй вариант, со своим набором энтальпий и энтропий.

Подобный подход может быть назван релаксационно-термодинамическим или термокинетическим; при всей его общности наиболее целесообразно применять его именно к полимерам, так как для них специфично наличие многих уровней структурной организации. Каждый из этих уровней можно характеризовать своим (средним) временем структурной релаксации, и время это  $\tau$  сопоставимо с длительностью воздействия  $t$  на систему. Именно два

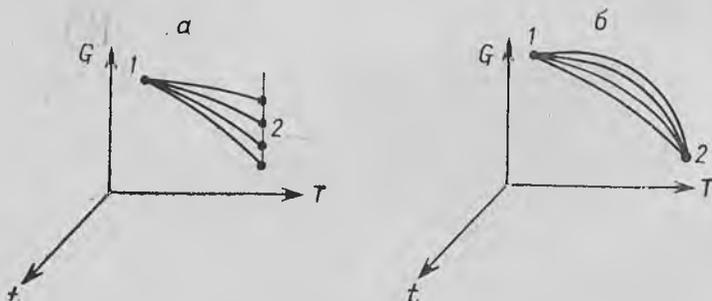


Рис. 4. Влияние скорости перехода на конечное состояние (2):

а — серия состояний с разной энергией Гиббса; б — серия эквиэнергетических состояний, различающихся энтальпией и энтропией.

эти обстоятельства делают поправку  $\delta \Delta G_t$  сопоставимой по порядку величины с «равновесным» значением  $\Delta G_0$ . В эквиэнергетических вариантах следует рассматривать отдельно поправки  $\delta \Delta H_t$  и  $\delta \Delta S_t$ , причем в этом случае  $\delta (\Delta H_t - T \Delta S_t) = 0$ .

Читатель без труда убедится сам, что с уменьшением  $t$  изложенные принципы начинают действовать и в квантовой области; не вполне строгим, но корректным примером является различная реакция ядра урана-235 или плутония на попадание в него медленных или быстрых нейтронов.

В силу изложенных соображений изучение физики полимеров целесообразно начинать именно с физической кинетики и термодинамики и статистики с соответствующими термокинетическими поправками.

В наиболее чистом виде соответствующие принципы реализуются в системах гибкоцепных некристаллизующихся полимеров с относительно слабыми межмолекулярными взаимодействиями (при очень сильных взаимодействиях характеристические времена  $\tau$  становятся трудно отличимыми от  $\tau$  обычных твердых тел). Поэтому, как указывалось в предисловии авторов, после «отбраковки» материала (в гл. I) будут рассматриваться термодинамика, физическая кинетика и статистика именно таких полимеров. Некоторые электродинамические проблемы, относимые обычно к области физики диэлектриков, будут рассмотрены в гл. VII.

## СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

### § 1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛИМЕРАХ, ОСНОВЫ КЛАССИФИКАЦИИ \*

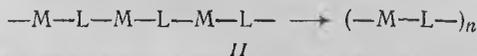
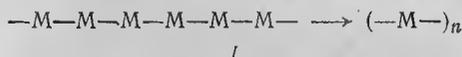
Название «полимеры» происходит от греческих слов *поли* — много и *мерос* — часть. Согласно каноническому определению, полимеры — это высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа одинаковых группировок (повторяющихся звеньев), соединенных химическими связями. Это определение не является полным и сохраняет скорее историческое значение. Современное определение полимеров отправляется от их основных структурных единиц — *макромолекул*. Хотя в буквальном переводе «макромолекула» означает «гигантская молекула», в действительности не всякая совокупность большого числа атомов может считаться макромолекулой. Необходимо определить способ объединения простейших частей, или элементов структуры, в макромолекулу. Способ этот, наиболее характерный, как уже отмечалось выше, для линейных полимеров, состоит в имитации строения периодического или аperiodического линейного кристалла. Это означает повторение вдоль цепи одной и той же структурной единицы (*гомополимеры*; в этом случае термин «повторяющаяся единица» не требует оговорок) или чередование (которое может сколь угодно сильно отклоняться от порядка) двух или более различающихся между собой структурных единиц (*сополимеры*; в этом случае предпочтительнее вместо «повторяющихся единиц» говорить о *звеньях* разных типов). Простейшей наглядной моделью линейной макромолекулы является ожерелье из одинаковых (гомополимер) или различных (сополимер) бусин.

Полимеры, точнее главные цепи макромолекул, могут быть образованы элементами таблицы Менделеева с III по VI группу, расположенными в верхних периодах. При движении вниз вдоль

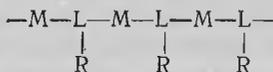
\* Авторы сознательно следуют устоявшейся, но не вполне строгой терминологии, введенной Каргиным и Слонимским [19]. В 50-е годы термин «физические состояния» был рекомендован, чтобы подчеркнуть возможность резкого изменения многих физических свойств полимеров в узком диапазоне изменения температуры без каких-либо химических (типа вулканизации) превращений, а также без фазовых переходов. С точки зрения физики термин «физические состояния» не имеет большого смысла, ибо «нефизических» состояний вообще не существует. Гораздо лучше передает суть дела предложенный Волькенштейном термин «релаксационные состояния» или его механический эквивалент (предложенный Бартевым и позже используемый в данной книге) «деформационные состояния». — *Прим. ред.*

определенной группы происходит постепенная металлизация, делающая возникновение непрерывной последовательности ковалентных или смешанных связей (что является основным признаком «линейного кристалла» — макромолекулы) невозможным.

Основные цепи можно изобразить следующим образом:



Полимеры с цепями вида (I) именуются *гомоцепными*, вида (II) и (III) — *гетероцепными*. Напрашивающиеся термины «гомо- или «гетеро-атомные» при ближайшем рассмотрении оказываются неприемлемыми, так как обычно скелетные атомы M, L, P... несут на себе боковые радикалы, или *обрамляющие группы*, например:



К числу истинно гомоатомных полимеров относятся лишь полимеры, образованные цепями атомов VI группы: полисера, полиселен и полителлури; в соответствии с формулой (I), их макромолекулы имеют вид:



К этой же категории, но с более сложным чередованием простых и кратных связей относятся линейные полимеры углерода — кумулены

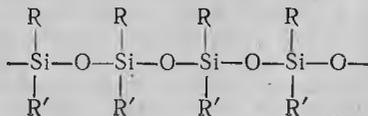


и карбин:



Гомо- и гетероцепные полимеры с обрамляющими группами, в главную цепь которых входят углерод или комбинации углерода с кислородом, азотом, серой и фосфором — т. е. элементами, которые принято относить к образующим (обязательно в комбинации с углеродом!) органические соединения, так и называются *органическими полимерами*; по своему происхождению они подразделяются на *природные* (натуральный каучук, полисахариды, белки и нуклеиновые кислоты) и *синтетические*.

Полимеры с неорганическими главными цепями [т. е. цепями видов (II) или (III), но без углерода], но органическими обрамляющими группами называются *элементорганическими*; наиболее распространенные их представители — полисилоксаны



где по крайней мере один из радикалов R, R' — органический (обычно  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  и т. п.), а второй может быть просто водородом. Практически все элементарноорганические полимеры синтетические.

Наконец, неорганические полимеры построены из макромолекул с неорганическими главными цепями и без органических обрамляющих групп. В силу причин, о которых будет сказано ниже, неорганические полимеры, каковыми являются около 80% так называемых минералов, относятся к категории пространственных; лишь некоторые их синтетические представители, например, полифосфотрихлорид и полисульфон



являющиеся неорганическими каучуками, имеют линейную структуру. Выраженно полимерные модификации чистого углерода также относят к классу неорганических полимеров.

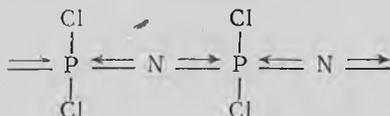
В пределах органических полимеров гомоцепные именуется карбоцепными.

Для понимания фундаментальных отличий органических полимеров от элементарноорганических и неорганических необходимо рассмотреть электронные структуры главных цепей [24, т. 2, с. 363—371; 25, гл. II]. Как известно, углерод занимает в таблице Менделеева особое положение, определяемое способностью к образованию чисто ковалентных связей за счет неспаренных электронов. На языке квантовой механики это означает чисто обменное взаимодействие между валентными электронами смежных C-атомов. Элементы слева от IV группы образуют донорно-акцепторные связи  $\text{M} \leftarrow \text{L}$  за счет вакантных орбиталей атома M, а справа от IV группы — дативные связи  $\text{M} \rightarrow \text{L}$  (за счет неподеленных пар атома M). При образовании подобных гетероатомных связей возникает выраженная их поляризация, т. е. смещение электронной плотности между донором и акцептором электрона или неподеленной пары. Строго говоря, поляризация возникает уже в гетероцепных органических полимерах и может быть усилена или ослаблена за счет боковых радикалов.

Из-за поляризации подобные связи называют «частично ионными» и здесь проявляется одна из издержек квантовой химии, на которой необходимо хотя бы очень кратко остановиться. Еще Гайтлер и Ферми убедительно показали, что чисто ковалентных, так же как и чисто ионных связей, как правило, не бывает. Но из этого не следует, что имеет физический смысл определение в процентах (I) степени ковалентности или степени ионности (хотя это нашло сейчас широкое распространение в литературе по химии и физической химии, в том числе и полимеров). Прямолинейное введение «процентов ковалентности» столь же недопустимо, как толкование квантово-волнового дуализма в том духе, что электрон на  $x\%$  является частицей, а на  $y\%$  — волной ( $x + y = 100$ ).

Подобные попытки наглядного описания (в отличие от некоторых моделей, рассматриваемых ниже и сводимых к оптико-механической аналогии Гамильтона) некорректны и недопустимы; квантово-волновой дуализм — это один из фундаментальных фактов, лежащих в основе квантовой механики. Таким же фундаментальным фактом является и обмен спинов, т. е. обменное взаимодействие, лежащее в основе образования гомеоплярной (т. е. ковалентной) связи. Поэтому не может существовать долей того, что принципиально неделимо; существует, однако, вполне определенная вероятность обнаружить валентные электроны в состоянии обменного или кулонова (ионного, гетерополярного) взаимодействия. Вот эти вероятности и трансформируют в злополучные проценты. Есть прямой метод оценки этих вероятностей — аннигиляция позитронов, — основанный на том, что время жизни позитрона до аннигиляции, или способность его к образованию позитрония (т. е.  $e^+e^-$  аналога атома водорода), зависит от состояния электрона, с которым он взаимодействует [25, с. 40].

С этих позиций уместно вернуться к формуле полифосфонитрилхлорида (стр. 19). Ни одним физическим методом обнаружить изображенных в этой формуле двойных связей не удастся. Более того, согласно всем критериям полимер с сопряженными двойными связями не мог бы обладать скелетной гибкостью, характерной для каучукоподобного состояния. Но здесь в образование главной цепи включаются  $d$ -орбитали, благодаря чему возникают «размазанные» по всей цепи связи повышенной кратности, хотя и не двойные. Это видно из схем, где изображены донорно-акцепторные вклады  $d$ -орбиталей в P—N-связи:



Этот небольшой экскурс в проблему поляризации связей не так уж абстрактен. Дело в том, что поляризованные, частично ионные связи прочнее ковалентных — если выражать их прочность как энергию теплового распада в вакууме. Однако поляризация ( $M \rightarrow L$  или  $M \leftarrow L$ ), как правило, резко повышает их способность к различным реакциям замещения при атаке нуклеофильными или электрофильными агентами или реакциям окисления-восстановления в присутствии влаги или кислорода воздуха. С повышением температуры эта кинетическая нестабильность термодинамически устойчивых связей возрастает. Основная роль обрамляющих групп как раз и состоит в защите основной цепи от подобной атаки. Это достигается двумя путями: стабилизацией электронной структуры (т. е. снижением поляризации главных связей) и непосредственно «барьерной функцией», которая наиболее четко выражена у элементорганических полимеров с гидрофобными ароматическими радикалами.

В неорганических полимерах обрамляющие группы в основном могут выполнять лишь первую функцию. Поэтому основной способ стабилизации этих полимеров, возникший в процессе эволюции земной коры, заключается в образовании компактных пространственных структур, вплоть до ковалентных кристаллов (алмаз, графит, кварц) с двух- или трехмерной периодичностью.

Даже в цепных или умеренно сетчатых\* неорганических полимерах привычные проявления физических состояний заэкранированы чрезвычайно сильными межмолекулярными взаимодействиями (исключение представляют гомоатомные линейные полимеры VI группы, где обрамляющих групп нет вовсе), из-за которых даже некристаллические полимеры всегда находятся в твердом, стеклообразном или «керамическом» (хотя этим термином обычно не пользуются) состоянии. Так как плавление этих неорганических полимеров происходит на границе температурной устойчивости химических связей, обнаружить типично полимерные релаксационные свойства этих расплавов удастся лишь при некоторых ухищрениях (см. гл. V).

Напротив, в элементарно органических полимерах даже при том же строении главных цепей обрамляющие группы настолько ослабляют межмолекулярные взаимодействия, что по кинетическим (физическим) характеристикам эти полимеры мало чем отличаются от своих органических аналогов. В частности, они могут существовать в трех релаксационных состояниях: стеклообразном (твердopodobном), высокоэластическом (каучукоподобном) и вязкотекучем (обычном жидком).

Таким образом, принципиальное отличие неорганических полимеров от органических и элементарно органических состоит не только в особенности электронной структуры главной цепи (они такие же, как у элементарно органических полимеров), но в тенденции к «самостабилизации» путем образования пространственных структур и в очень сильном межмолекулярном взаимодействии. Поэтому если, по обыкновению, изображать температуру любого перехода как

$$T^* = \Delta H / \Delta S \quad (1.1)$$

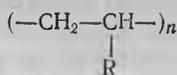
где  $\Delta H$  — изменение энтальпии, а  $\Delta S$  — энтропии при переходе, то у неорганических полимеров всегда доминирует  $\Delta H$ ; детализация этого обстоятельства, имеющего прямое отношение к предмету данного курса, будет приведена в этой главе ниже.

Теперь нам следует, отвлекшись от общехимической классификации полимеров и не интересуясь, являются они гомо- или сополимерами, очень кратко определить геометрические типы макромолекул, основываясь на которых, полимеры делят на *линейные, разветвленные, плоские сетчатые и пространственные сетчатые*. Так как в дальнейшем нас будут интересовать, как уже неоднократно

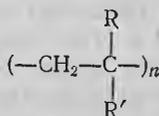
\* Бартнев в работе [25] макросетчатые полимеры называет «сеточными», а микросетчатые — «сетчатыми». Есть и другие термины: гибкие сетки и жесткие сетки и т. д.

отмечалось, линейные и слабо сшитые гибкоцепные полимеры, мы приведем лишь схему классификации, отослав читателя за подробностями к работам [24, т. 2, с. 100—133; 26, с. 145].

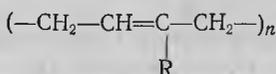
I. Наиболее запутанна, как ни странно, классификация линейных полимеров. Простейшими представителями синтетических линейных полимеров являются макромолекулы винилового ряда



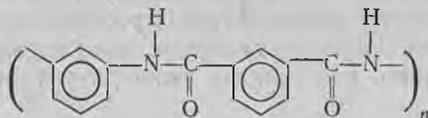
винилиденового



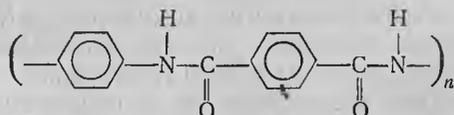
где R и R' могут быть и одинаковыми радикалами, и диенового



Все это — карбоцепные полимеры. «Осложнения» наступают, когда в повторяющиеся звенья (в основной цепи) входят ароматические радикалы или гетероциклы. Чередование таких радикалов, в общем, определяет принадлежность полимеров к циклоцепным, или гетероциклоцепным. Обычно это полимеры конденсационного происхождения (полиэфиры, полиамиды, полиимиды и т. д. [27, гл. I]), получаемые в одну или две стадии. Примерами циклоцепных полимеров могут служить ароматические полиамиды, например, полиметафениленизофталтамид (амер. «номекс», русск. «фенилон»).

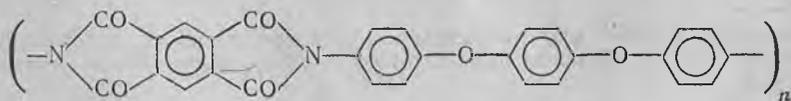


или его пара-аналог (амер. «В», русск. «терлон») полипарафенилен-терефталтамид:

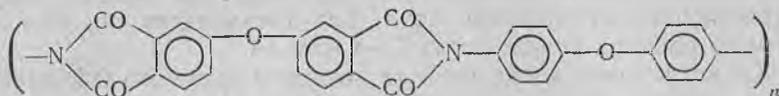


Несмотря на, казалось бы, почти одинаковую структуру первый из этих полимеров гибкоцепной, а второй — жесткоцепной (см. гл. VI).

Пример полимера более сложной структуры, получаемого в две стадии, — ароматический полиимид ПФГ:



Этот полимер не существует в каучукоподобном состоянии, а один из его аналогов ДФО



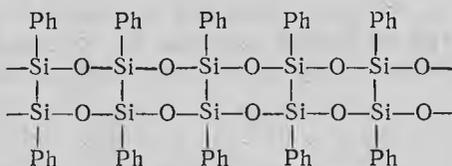
может быть сделан высокотемпературным каучуком (о причинах этих различий см. следующий параграф).

Предельным вариантом циклоцепного линейного полимера является двухтяжевый лестничный полимер, геометрическая схема которого показана на рис. I.1.



Рис. I.1. Схема строения лестничного полимера.

Наиболее изученным представителем этого класса является полифенилсилоксан вида:



где Ph — фенильный радикал. Это должен быть весьма жесткоцепной полимер, но разрывы тяжей могут постепенно превратить его в гибкоцепной.

II. Чтобы получить формулу разветвленного полимера, достаточно заменить один из радикалов в формулах линейных полимеров на цепь. Эта цепь, в свою очередь, может ветвиться. Все разветвленные полимеры по длине боковых цепей подразделяются на короткоцепные и длинноцепные, а по характеру взаимного расположения (конфигурации) этих цепей — на статистические, гребневидные и звездообразные (рис. I.2).

III. Различие между плоскими и пространственными сетчатыми полимерами следует уже из названия. И те, и другие могут различаться: а) густотой, б) правильностью сетки (статистические и упорядоченные сетчатые полимеры). Предельным вариантом упорядоченных сетчатых полимеров являются уже упоминавшиеся ковалентные кристаллы неорганических полимеров: графит (плоская, или «паркетная», структура; двухмерный аналог лестничного полимера), алмаз, кварц и т. д.

Получить углерод в жидком состоянии, по-видимому, невозможно; формула (I.1) поэтому теоретически означает температуру

возгонки (сублимации) кристаллов графита или алмаза, а скрытая теплота этого перехода  $\Delta H$  включает не только энергию, потребную на ликвидацию двух- или трехмерного порядка, но и энергию распада ковалентных С—С-связей.

Кварц, степень ковалентности которого примерно 0,5, плавится, превращаясь сначала в линейный полимер, а затем деполимеризуется (точнее, переходит в гетерополярное состояние); на стадии

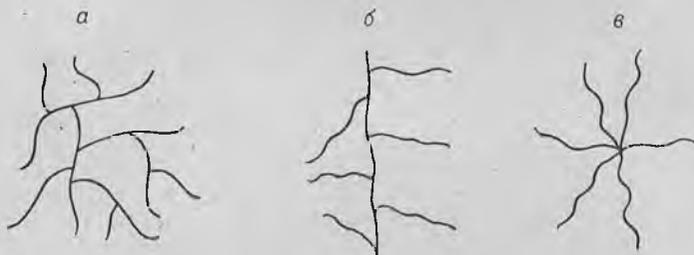


Рис. 1.2. Схемы строения разветвленных макромолекул: а — статистической; б — гребнеобразной; в — звездообразной.

образования разветвленных макромолекул или слабо сшитых сеток резко возрастает конформационная энтропия системы (см. следующий параграф) и поэтому, несмотря на высокое по-прежнему значение  $\Delta H$  (энергия теплового распада Si—О связи составляет примерно 377 кДж/моль, но это лишь часть  $\Delta H$ , не связанная с разру-

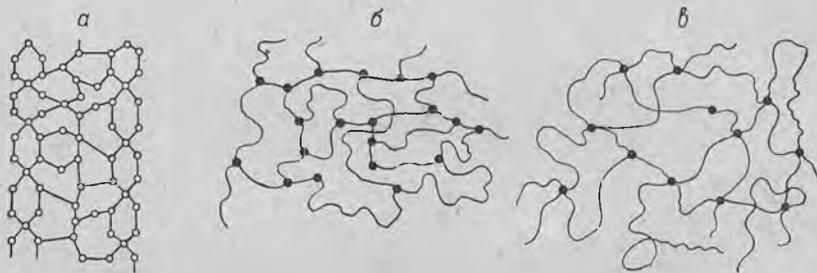


Рис. 1.3. Схемы строения микросетчатого (а), макросетчатого разветвленного (б) и макросетчатого сшитого (в) полимеров.

шением решетки как целого),  $T^*$  оказывается всего порядка 1000 °С (у графита температура возгонки 4830 °С; алмаз сгорает на воздухе при  $\sim 1000$  °С).

В отношении густоты сетки, мера которой — средняя степень полимеризации  $n_c$  (или молекулярная масса  $M_c$ ) отрезка цепи между узлами сетки, критерием является способность участка цепи длиной  $n_c$  проявить гибкость, т. е. претерпеть изменение конформации в результате теплового движения звеньев. В дальнейшем твердообразные пространственные полимеры с малыми  $n_c$  (как правило, существенно меньше длины статистического элемента,

см. ниже) будут именоваться микросетчатыми (или микросетками), а с подвижными (длиной порядка нескольких статистических элементов) участками цепи между узлами — макросетчатыми (или макросетками). Во всех этих случаях понятие «макромолекула» в значительной мере нивелируется; вполне корректно всю сетку считать гигантской сверхмолекулой степени полимеризации  $\Sigma n_c$ . Микро- и макросетчатые полимеры схематически изображены на рис. 1, 3.

Примерами макросетчатых полимеров являются резины (умеренно вулканизированные каучуки) или Na-силикатные стекла; микросетчатых — полностью вулканизированные каучуки, такие, как эбонит или эскапон; феноло-формальдегидные или эпоксидные смолы, кварцевое стекло и т. п.

## § 2. СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛ

Читателю-физику можно не объяснять, но полезно напомнить, что физическая концепция структуры бессмысленна без учета теплового или иных форм движения.

Ограничимся одним классическим примером. Хорошо известно, что монокристалл в буквальном смысле этого понятия — фикция: это нечто бесконечное в трех направлениях и лишённое дефектов. Реальный кристалл, помимо того что его размеры всегда ограничены, обязательно содержит дефекты (вакансии, или дырки, атомы или ионы в междоузлиях и т. п.), порожденные тепловым движением. В свою очередь, эти дефекты подвижны — уже в обычном смысле слова, — и тепловое движение в реальных кристаллах с равным успехом можно описывать в терминах движения атомов (молекул, ионов) или же дефектов [18, гл. I]. При любой отличной от абсолютного нуля температуре дефектный кристалл равновесен: это доказывается тем, что для «исправления» его решетки, т. е. ликвидации дырок, к нему необходимо приложить огромное внешнее давление.

И в то же время в кристаллографическом, или чисто структурном плане концепция монокристалла играет огромную роль, позволяя систематизировать решетки, рассчитывать теоретические (в известной мере абсолютизированные) свойства кристаллов и попутно предсказывать их реальные свойства, причем не только механические.

С этих же кинетических позиций следует подходить и к описанию структуры макромолекул, а затем и полимерных тел.

Термином *конфигурация* мы выше уже в явной или неявной форме пользовались. Сейчас нам предстоит его конкретизировать. Конфигурация представляет собой стереохимическую структурную характеристику, играющую ту же роль в описании структуры макромолекул, что и понятие монокристалла в физике кристаллов.

Уместно отметить, что Флори [26, с. 15] считает конфигурацию, как и положено в физике, весьма широким понятием, включающим в себя как собственно конфигурацию в узком стереохимическом

смысле, так и конформации, которые реальные молекулы принимают в результате теплового движения или иных причин. С этих позиций та конфигурация, о которой речь идет, например, во втором томе Энциклопедии полимеров, представляет собой некий замороженный вариант, который конфигурация в привычном смысле слова воплотила бы в себе при сохранении сил, но при ликвидации всякого движения.

Как мы уже видели, макромолекулы, как правило, различаются числом, порядком и способом чередования звеньев. Порядок и способ чередования нередко называют первичной структурой. Собственно, первичная структура и определяет конфигурацию, которая представляет собой пространственное распределение атомов в макромолекуле, определяемое длинами и природой соответствующих связей и значениями валентных углов. Конфигурация не может быть изменена без хотя бы одной перестановки связей или углов.

В соответствии с «линейно-монокристалльной» аналогией, конфигурацию надо относить к распрямленной цепи, имеющей форму *транс*-зигзага или более сложную. Форма эта зависит не только от природы образующих цепь атомов, но и от взаимодействия боковых групп, которые не просто не могут быть совмещены в одном объеме, но и должны быть на достаточном отдалении друг от друга в силу фундаментального квантово-механического запрета (часто путают чисто геометрические и квантово-механические факторы и называют все «стерическими препятствиями»): при чрезмерном сближении атомов или радикалов между ними начинают действовать силы отталкивания обменного происхождения.

Конфигурация — это интегральная характеристика вытянутой цепи, которая складывается из структурных элементов — локальных конфигураций. Для понимания дальнейшего существенно, что эти локальные конфигурации образуют иерархию конфигурационных уровней, которые при «включении» теплового движения проявляют большую или меньшую автономность. Удобно ввести в рассмотрение четыре главных уровня такой иерархии: конфигурацию звена; ближний конфигурационный порядок, характеризующий способ присоединения соседних звеньев; дальний конфигурационный порядок, характеризующий структуру больших участков макромолекул, например, длину и распределение ветвлений, блоки и их чередование в блоксополимерах и т. д.; и, наконец, конфигурацию цепи в целом.)

1. Конфигурация звена. Если звено имеет достаточно сложную структуру, необходимо принимать во внимание как конфигурацию скелетных атомов или групп цепи (например, в циклоцепных полимерах), так и конфигурацию боковых радикалов. Рассмотрим пока один пример, не исчерпывающий вопроса, но нужный для понимания «неподвижных» корреляций между конфигурацией и конформацией.

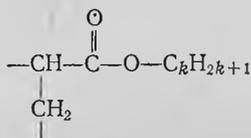
Помехи, связанные с обменным взаимодействием и вызывающие деформацию углов и связей (делающие цепь напряженной), про-



связи с возможностью подобных форм (а ими дело не ограничивается, ибо есть полимеры с куда более сложной структурой повторяющихся звеньев) мы и упоминали выше о том, что число возможных конфигураций  $n$ -мера может во много раз превышать  $2^n$ .

Принято считать, что регулярность — необходимое, но не достаточное свойство для того, чтобы полимер мог кристаллизоваться. В самом деле, обычно кристаллическая решетка гибкоцепных полимеров образована единичными повторяющимися звеньями, малыми группами звеньев, а иногда и частями звеньев (в симметричных полимерах типа  $-\text{СНХ}-\text{СНХ}-$ ). Но при этом важно, чтобы реализовался правильный ближний конфигурационный порядок, иначе не удастся упаковать в решетку неправильно чередующиеся боковые радикалы  $X$ . Лишь в ряде случаев это требование может быть нарушено: например, вандерваальсов радиус  $\text{ОН}$ -группы столь близок к радиусу водорода, что поливиниловый спирт  $-\text{СН}_2-\text{СН}(\text{ОН})-$  кристаллизуется и в нестереорегулярных модификациях.

Однако и стереорегулярность является лишь необходимым, но тоже не всегда достаточным свойством, чтобы обеспечить кристаллизацию. Если структура звена достаточно сложна, надо различать упаковку в кристаллической решетке как скелета цепи, так и боковой группы. В какой-то момент они вступают между собой в «конфликт». Снова обратимся к простейшим примерам — полимерам акрилового ряда:



При  $k \leq 3$  стереорегулярные полимеры обязательно кристаллизуются. В интервале примерно  $4 \leq k \leq 10$  кристаллизация ни при каких условиях не возможна, и полибутилакрилат ( $k=4$ ) представляет собой, например, типичный эластомер. При  $k > 10$  тактичность (стереорегулярность) уже перестает играть всякую роль: теперь полимер кристаллизуется как бы боковыми ветвями, безотносительно к конфигурации скелета цепи. Этот полимер можно рассматривать как набор парафиновых цепей, «подвешенных» через сложноэфирный мостик к основной цепи [19, гл. 7].

А что же происходит в «запрещенной» области? Помехи, вызванные прикреплением парафиновых радикалов к цепи, мешают упаковке этих радикалов в обычную парафиновую решетку. Впрочем, решетка не наиболее вероятна для свободных парафинов: искажены расстояния между атомами, хотя, разумеется, все снова можно свести к обменным силам, накладывающим запрет на ряд конфигураций (в обычном, а не стереохимическом смысле слова). Этот же запрет накладывается и на саму цепь.

Приведенные примеры показывают реальность конфигурационной информации, о которой говорилось во Введении: даже на

уровне конфигурации звена и ближнего конфигурационного порядка эта информация определяет, быть полимеру (в области обычных температур) эластомером или нет, может он кристаллизоваться или нет и т. п.

Ближний конфигурационный порядок, или стереорегулярность, имеет в качестве количественной меры степень тактичности, которая может описываться функцией распределения протяженности изо- или синдио- (или более сложных форм) порядка: т. е. пар (диад), троек (триад), четверок (тетрад) и т. д.

В сополимерах совершенно аналогичным образом описывается композиционная неоднородность.

III. При переходе к дальнему конфигурационному порядку и конфигурации цепи в целом следует принять во внимание еще и степень полимеризации или молекулярную массу. Ни дальний конфигурационный порядок, ни конфигурация цепи не могут быть получены простой экстраполяцией нижних уровней порядка. Много примеров может быть почерпнуто из молекулярной биологии, но мы ограничимся лишь связанным с блоксополимерами.

Дальний конфигурационный порядок в этом случае связан с размерами и длинами блоков. Если эти блоки достаточно велики и притом размеры каждого сорта блоков одинаковы, то такие блоксополимеры способны к образованию «сверхкристаллов» — суперкристаллических решеток, узлами которых являются агрегаты блоков одинакового сорта. Замечательным свойством этих сверхкристаллов является то, что внутренняя структура самих узлов может быть некристаллической [28].

IV. Конфигурация цепи в целом определяется взаимным расположением крупных последовательностей звеньев, которые сами по себе могут быть исчерпывающим образом охарактеризованы дальним конфигурационным порядком. Например, только что рассмотренная ситуация с блоксополимерами, если блоков много, но они коротки, не может реализоваться, если они слишком длинные — тоже. Оптимальная молекулярная масса блоков для образования сверхкристаллов — порядка  $10^5$ , а оптимальное число колеблется где-то между 2 и 4.

Конформацию на первый взгляд можно было бы определить как конфигурацию с «включенным» тепловым движением. Иными словами, это переменное (из-за теплового движения) распределение в пространстве атомов и атомных групп, образующих макромолекулу. В первом приближении конформация характеризуется неизменными валентными углами и связями, но переменными ориентациями связей. Флори [26] и многие его последователи полагают, что при условии неизменности связей конформации достаточно полно могут быть описаны двумя углами, определяющими *ротамеры*, или *поворотные изомеры*\*, но мы бы сделали акцент на слове «достаточно», а не «полно».

\* Подробно вопрос о поворотных изомерах рассматривается в гл. IV.

Как и собственно конфигурация, конформация может характеризоваться теми же четырьмя главными уровнями. В том же примере, который был приведен для рассмотрения конфигурации звена (стр. 27), видно, что боковая группа может вращаться и как целое, и частями. Что более существенно — число степеней свободы (а значит, и конформаций) боковой группы у орто-изомера меньше, чем у пара-, из-за водородной связи, замыкающей псевдоцикл, связанный с бензольным кольцом. Однако некоторое ограничение числа степеней свободы может быть введено и до «включения» теплового движения при детализации взаимосвязи ближнего и дальнего конформационного порядков.

Ближний конформационный порядок связан с поворотной изомерией (гл. IV). Однако эта концепция целесообразна лишь в случае гибкоцепных полимеров. Здесь уместен небольшой экскурс в молекулярную физику.

Даже относительно простые молекулы — мы ограничимся органическими молекулами — представляют собой смесь конформеров, т. е. изомеров, не являющихся стереоизомерами (последние невозможно превратить один в другой без химической реакции), а отличающихся лишь конформациями. Наиболее часто встречающиеся и в то же время наиболее простые конформеры — это ротамеры. Для них характерно существование нескольких стабильных или метастабильных конформаций, разделенных сравнительно невысокими потенциальными барьерами; последнее приводит к относительной легкости перехода из одной конформации в другую и невозможности их препаративного разделения. Однако, используя спектроскопические методы, без особого труда удается оценить их относительные концентрации в равновесной смеси (в том числе и полимерной).

Обычно поворотную изомерию иллюстрируют на примере этана. Конформации молекулы этана отличаются положениями метильных групп  $\text{CH}_3$  друг относительно друга. В остальном этан похож на молекулу водорода: оба радикала  $\text{CH}_3$  удерживаются одной  $s$ -электронной обменной связью ( $\sigma$ -связью), вокруг которой, казалось бы, возможно свободное вращение. Но, с другой стороны, можно трактовать этан как метан, в котором один водород заменен на группу  $\text{CH}_3$ . Хотя атомы водорода каждого метильного радикала и удалены от атомов водорода «партнера», обменное взаимодействие между ними сохраняется, причем, поскольку все связи насыщены, то возникает отталкивание. Поэтому, если считать этан замещенным метаном и соответственно изображать его двумя тетраэдрами с взаимопроникающими вершинами, необходимо предположить, что энергетически выгоднее будет конформация, при которой один тетраэдр повернут вокруг оси  $\text{C}-\text{C}$  на  $60^\circ$  по отношению к другому. Такой поворотный *транс*-изомер (рис. I. А, б), следовательно, должен преобладать в равновесной смеси над *цис*-изомером (рис. I. А, а).

Необходимо еще раз подчеркнуть истинную причину предпочтительности *транс*-изомера, так как это существенно. К сожалению

нию, в «полимерных» руководствах часто пишут примерно следующее: в силу чисто стерических причин при сближении атомов на расстояние вандерваальсова радиуса они уже начинают мешать друг другу — или что-то похожее. Как уже отмечалось, эти «чисто стерические причины» являются просто проявлением обменного

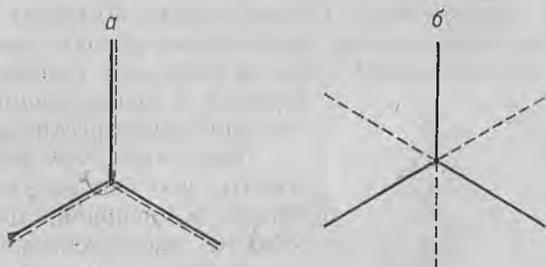


Рис. 1.4. Ротамеры этана (здесь и далее атомы С и Н не показаны):  
а — *цис*; б — *транс*.

отталкивания, т. е. энергетического, а не геометрического запрета на занятие радикалом определенной позиции в молекуле.)

Равносильным понятию о поворотных изомерах будет представление о заторможенном вращении  $\text{СН}_3$ -группы в этане: колебания возможны, но не все повороты равновероятны. Традиционный же пример с раздвижением метильных групп в молекуле диметилацетилена  $\text{Н}_3\text{С}-\text{С}\equiv\text{С}-\text{СН}_3$  показывает исчезновение обменных взаимодействий между противоположными метильными группами. В такой молекуле все взаимные положения  $\text{СН}_3$ -групп равновероятны, или внутреннее вращение практически незаторможено. При переходе к дихлорэтану ситуация меняется. Большим

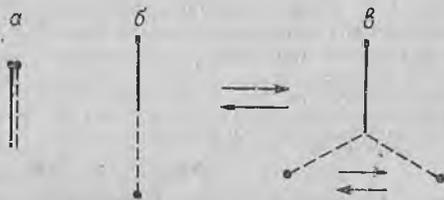
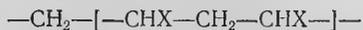


Рис. 1.5. Ротамеры дихлорэтана (учитывается только положение атомов хлора):  
а — *цис*; б — *транс*; в — *гош* (левый и правый).

«залом» становится взаимодействие атомов хлора. *Цис*-конформер в этой ситуации уже практически неустойчив (рис. 1.5, а). По-прежнему наиболее энергетически выгоден *транс*-ротамер (рис. 1.5, б). Но теперь мы именуем ротамеры, уже отправляясь от взаимных положений атомов хлора. И появляются два «свернутых», или *гош*-ротамера (рис. 1.5, в), где атомы Сl повернуты друг относительно друга на  $120^\circ$ . Они менее стабильны, чем *транс*-изомер, но достаточно долгоживущи, в отличие от *цис*-изомера\*.

\* В [24, т. 2, с. 110] допущена опечатка: вместо  $0^\circ$  указано  $120^\circ$  для *транс*-ротамеров дихлорэтана.

Теперь мы можем вернуться к полимерам, поскольку уже на уровне ближнего конформационного порядка возникает та же дилемма. Два соседних звена винилового полимера на участке, ограниченном прямыми скобками



вполне схожи с дихлорэтаном. Следовательно, ближний конформационный порядок определяется равновесием одного *транс*- и двух *гош*-изомеров; Флори полагает, что в реальной полимерной цепи правые и левые *гош*-изомеры не вполне эквивалентны [26, гл. 5].

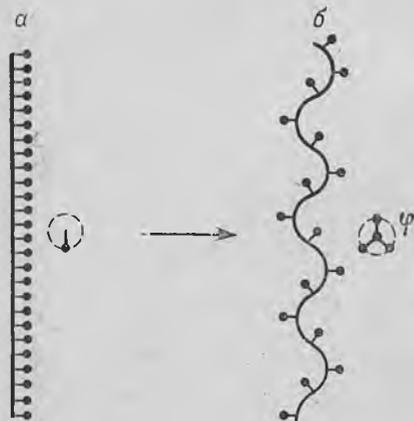


Рис. 1. 6. Схема закручивания изотактической полипропиленовой цепи в  $3_1$ -спираль (вид сбоку и с торца): а — полностью вытянутая цепочка (плоскость *транс*-зигзага — ср. рис. 3 Введения — перпендикулярна плоскости рисунка); б — эта же цепочка в энергетически более благоприятной конформации спирали.

лы  $\text{СН}_3$ , как в этане, повернуты друг относительно друга на  $120^\circ$  (рис. 1. 6).

При синдиотактической конфигурации цепь может сохранить конформацию *транс*-зигзага, ибо группы  $\text{СН}_3$  уже «с самого начала» находятся тоже в *транс*-положении. Характер подобного «исправления» конфигурации (может быть  $4_1$  или более сложная спираль) зависит уже от конкретной структуры полимера (подробно см. [9, с. 71; 25, гл. 2]).

В некоторых особых случаях такие «исправленные конфигурации», распространяясь на дальний конформационный порядок, оказываются иммобилизованными водородными связями, сверхсопряжением или иными факторами, хотя, как правило, тепловое движение все же удается «включить» (например, ликвидировав водородные связи нагреванием или добавлением «активного» растворителя [29, с. 87—138]).

Обычно же тепловое движение, в соответствии с эргодическими принципами статистической физики, приводит к усреднению

конформаций как в пространстве, так и во времени, и обычные методы анализа конформаций макромолекул дают дважды усредненные конформации подвижных макромолекул: во времени и в пространстве, хотя — в силу тех же принципов — при достаточно длительном наблюдении оба вида усреднения приводят к одинаковым характеристикам. Еще один вид усреднения связан с полидисперсностью: наличием распределения молекулярных масс, ветвлений или — у сополимеров — состава. Мы этого здесь рассматривать не будем.

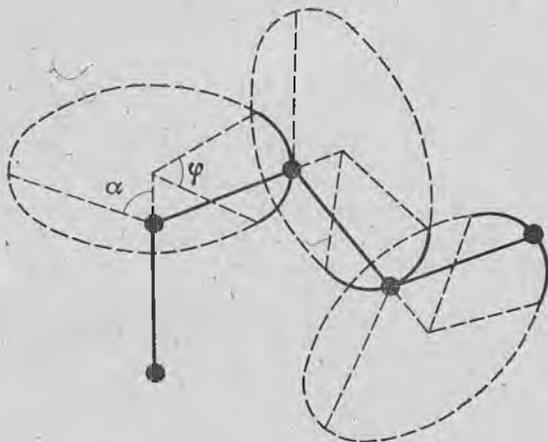


Рис. I.7. Схема, поясняющая внутреннее вращение в полимерных цепях.

Для выявления наиболее вероятных конформаций и гибкостей макромолекул рассмотрим лишь равновесную, или термодинамическую, гибкость макромолекул, так как неравновесная — кинетическая или механическая — гибкость позволит уже воспользоваться релаксационно-спектрометрическими представлениями.

Итак, мы «включили» тепловое движение, и макромолекула с «исправленной» (см. рис. I.6) конфигурацией должна прийти в наиболее вероятное состояние. Как происходит тепловое движение? Достаточно очевидно, что модель ожерелья, введенная на стр. 17, уже не соответствует истине. Чтобы не менялись (в первом приближении) валентные углы и связи, внутримолекулярное (микроброуновское) движение должно быть результатом ограниченного вращения вокруг валентных связей по схеме, изображенной на рис. I.7.

О характере вращения мы уже тоже кое-что знаем. Для гибкоцепных полимеров это будет серия перескоков между ротамерами, причем в изолированной молекуле время одного элементарного перескока при  $20^\circ\text{C}$  составляет примерно  $10^{-10}$  с. Пренебрегая этой дискретностью, ограничивая вращение требованием постоянства валентного угла и вводя некий угол  $\varphi$ , в пределах которого

разрешено вращение, приходим к так называемой формуле Гейлора, которая пренебрегает корреляциями между внутренними вращениями звеньев (что есть дополнительный признак гибкости цепи):

$$\langle h^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \cdot \frac{1 + \zeta}{1 - \zeta} \quad (1.2)$$

Здесь  $\langle h^2 \rangle$  — средний квадрат расстояния между концами цепи, которая в результате микроброуновского движения приобрела усредненную конформацию клубка,  $\alpha$  — угол, дополнительный к валентному, а  $\zeta$  — средний косинус угла внутреннего вращения  $\varphi$ ,  $n$  — степень полимеризации, а  $l$  — теоретическая длина звена.

Энергия торможения внутреннего вращения  $U(\varphi)$  в рассматриваемом приближении связана с  $\zeta$  формулой:

$$\zeta = \overline{\cos \varphi} = \int_0^{2\pi} \exp[-U(\varphi)/kT] \cos \varphi \, d\varphi / \int_0^{2\pi} \exp[-U(\varphi)/kT] \, d\varphi \quad (1.3)$$

Для жестких цепей (об абсолютном критерии жесткости см. несколько ниже)  $U(\varphi) \gg kT$  и формула (1.3) переходит в формулу Бреслера — Френкеля [19]:

$$\langle h^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \cdot \frac{2}{1 - \zeta} \quad (1.4)$$

Эта формула соответствует модели макромолекулы не в виде смеси ротамеров, а в виде плоской ленты, которая на самом деле может закручиваться лишь в пределах некоторого угла  $\varphi$ , изображенного на рис. 1.7. «Материализацией» такой модели является бездефектная лестничная макромолекула (см. рис. 1.1). Впрочем, почти все полужесткие макромолекулы подчиняются статистике Бреслера — Френкеля.

Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в гл. III и IV. Здесь же ограничимся следующим замечанием.

При взаимодействии с растворителем изолированная макромолекула изменяет размеры, предсказываемые формулой (1.2). Введем приведенный объем макромолекулы  $\alpha^3$ , или параметр набухания  $\alpha$ , определяющий, во сколько раз линейные размеры макромолекулы изменились в том или ином растворителе по сравнению с «невозмущенными» [10, гл. 4]. По определению

$$\alpha = \langle h^2 \rangle^{1/2} / \langle h^2 \rangle_0^{1/2} \quad (1.5)$$

где индекс  $\Theta$  по причинам, которые сейчас станут понятными, относится именно к невозмущенным размерам. Смысл параметра  $\alpha$  можно понять, если рассматривать изолированную макромолекулу как миниатюрную осмотическую ячейку, где мембрана заменена валентными связями, не дающими звеньям равномерно распределиться в объеме раствора. Для такой изолированной макромолекулы можно записать уравнение состояния, аналогичное уравнению Ван-дер-Ваальса:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_m \Psi_1 \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right) M^{1/2} \quad (1.6)$$

Здесь  $\psi_1$  — энтропийный параметр, характеризующий тенденцию к преимущественному размещению звеньев рядом друг с другом или с молекулами растворителя,  $C_m$  — численный коэффициент размерности, а  $\Theta$  — «тэта-температура» Флори, при которой взаимодействия полимер — полимер и полимер — растворитель взаимно компенсируются, т. е. раствор становится псевдоидеальным, а  $\alpha = 1$ .

Поэтому « $\Theta$ -размеры», описываемые формулами (I.2) или (I.4), и называются невозмущенными. (Видимо, нынешний Нобелевский лауреат Флори — ученик другого Нобелевского лауреата Дебая — обозначил температуру псевдоидеальности, играющую фундаментальную роль в теории растворов полимеров,  $\Theta$ -температурой в честь своего учителя и его  $\Theta$ -температуры, играющей столь же фундаментальную роль в теории теплоемкости). Мы не будем здесь останавливаться на некоторых осложнениях, связанных с неравенством  $\Theta$ -размеров в разных растворителях, которые были позже рассмотрены тем же Флори (а вкратце — в работе [11, гл. 2]), или с наличием высокотемпературной  $\Theta$ -точки Роулинсона [24, т. 2, с. 100—133].

Заметим лишь, что оценка реального параметра жесткости должна производиться лишь при невозмущенных размерах. Поэтому возникла на первый взгляд очевидная тенденция оценивать жесткость по отношению

$$\sigma = \langle h^2 \rangle_0^2 / \langle h^2 \rangle^2 \quad (I.7)$$

где индекс 0 соответствует абсолютно свободному вращению, т. е.  $\zeta = 0$ .

Этот конформационный критерий гибкости, связанный со среднестатистическими размерами, однако не является ни абсолютным, ни вообще корректным. Последнее связано с тем, что существуют уже упоминавшиеся «замороженные структуры» с  $\sigma < 1$ , что означает лишь тенденцию к выпадению макромолекулы «на себя» в виде твердой сплошной частицы; как уже упоминалось, подобный внутримолекулярный фазовый переход вполне возможен (подробно см. [24, т. 2, с. 100—133; 29, с. 87—138]).

Более реалистические критерии жесткости (или гибкости), также связанные с именем Флори, будут рассмотрены ниже.

Неоднозначность конформационного параметра гибкости  $\sigma$  требует более определенной характеристики. Очевидно, количественную меру равновесной гибкости уместно выразить в терминах ближней или дальней корреляции ориентаций звеньев. В самом деле, при абсолютно свободном вращении ориентации уже смежных звеньев могут быть любыми, тогда как ограничение разрешенного угла поворота  $\varphi$  ограничивает и возможные ориентации. Чем жестче цепь, тем дальше простираются эти ограничения, т. е. тем более далекой вдоль цепи становится корреляция ориентаций звеньев. Мерой дальности этой корреляции (или, что то же, жесткости) может быть статистический элемент (сегмент) Куна  $A_m$  или персистентная длина  $a$ , равная  $A_m/2$ . Несмотря на это простое

соотношение между  $A_m$  и  $a$ , соответствующие им модели цепей различаются (рис. 1.8, а и б).

Моделью 1.8, а обычно пользуются для гибкоцепных макромолекул (иногда заменяя линейные сегменты дугowymi); длина статистического элемента  $A_m$ , содержащего  $s$  повторяющихся звеньев, обозначает размер участка цепи, на протяжении которого утрачивается всякая корреляция в ориентациях произвольно выбранного звена  $k$  и звена  $(k + s)$ . Персистентной моделью 1.8, б предпочитают пользоваться для «полужестких» (не уточняя, что это такое) цепей; сама модель, как видно, характеризуется непрерывной кривизной; согласно одному из определений, персистентная

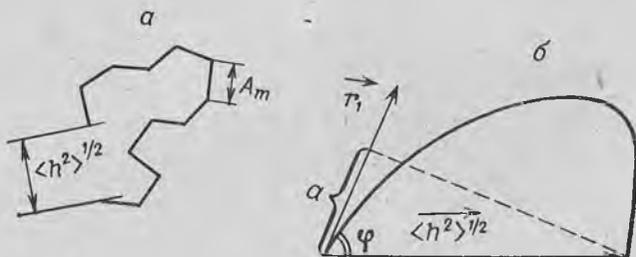


Рис. 1.8. Сегментальная (а) и персистентная (б) модели статистического клубка.

Обозначения см. в тексте.

длина представляет собой проекцию вектора  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$  на направление ориентации первого повторяющегося звена при степени полимеризации  $n$ , стремящейся к  $\infty$ , т. е.

$$a = \left[ \langle h^2 \rangle_{n \rightarrow \infty}^{1/2} \cdot (\vec{r}_1) \right] \quad (1.8)$$

где  $(\vec{r}_1)$  — орт вектора  $\vec{r}_1$ , точечный знак умножения означает скалярное произведение.

Независимо от модели

$$\langle h^2 \rangle^{1/2} = A_m N_m \equiv 2a N_m \quad (1.9)$$

где  $N_m$  — число статистических элементов в цепи (подробнее см. в гл. IV). Строго говоря, знак тождества в выражении (1.9) не следовало бы применять, ибо персистентная модель исключает дискретность элементов цепи; другое определение персистентной длины

$$\overline{\cos \varphi} = \exp(-L/a) \quad (1.10)$$

где  $\overline{\cos \varphi} = \xi$  — средний косинус угла закручивания звеньев друг относительно друга, т. е. прямая мера жесткости цепи, а  $L$  — конформная длина макромолекулы.

В 1956 г. Флори предложил иной подход к оценке гибкости, связанный с введением параметра гибкости  $f$ , формально определяемого как число «гибких» связей в цепи [30]. Так как первоначально

ный вариант теории основывался на неверной предпосылке, что гибкоцепные полимеры кристаллизуются с развернутыми цепями, и  $f$ , соответственно, определялся как мольная доля *gosh*-изомеров в цепи, мы здесь вкратце приведем современный вариант теории, где  $f$  связывается только с энергией излома поначалу стержневидной молекулы; нетрудно видеть, что серией изломов (рис. I.9) можно от модели стержня перейти к сегментальной модели (см. рис. I.8, а).

Каждый излом означает появление связи, вокруг которой возможно свободное вращение согласно Флори

$$f = f_0 = (z - 2) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{kT}\right) / 1 + (z - 2) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{kT}\right) \quad (\text{I. 11})$$

где  $\mathcal{E}$  — энергия одного излома, а  $z$  — координационное число псевдорешетки, имитирующей раствор\*. Смысл энергии  $\mathcal{E}$  может



Рис. I.9. Переход (по Флори) к сегментальной модели путем последовательных изломов стержневидной цепи.

быть понят из модели «осмотических ловушек» (рис. I.10), не требующей обязательного привлечения решеточной модели раствора.

Представим себе, что мы заполняем растворитель жесткими молекулами (на рис. I.10 изображен двумерный вариант этой ситуации). Из-за негибкости молекул, по достижении некоторой концентрации полимера (объемной доли)  $\varphi_2^*$  возникает критический перепад химического потенциала полимера  $\mu_2$  от заполненных к незаполненным областям раствора — «ловушкам», куда из-за взаимных «помех» не могут проникнуть новые молекулы. В этот момент система становится термодинамически неустойчивой, и перейти в устойчивое состояние она может лишь двумя путями:

если  $\left\langle \frac{\partial \mu_2}{\partial r} \right\rangle L < \mathcal{E}$  ( $L$  — контурная длина цепи; угловые скобки означают усреднение по объему раствора), то молекулы начнут «ломаться», наподобие того, как это изображено на рис. I.9, и равномерно заполнят раствор, который в среднем окажется изотропным («аморфным», см. левую часть рис. I.10) и сохранит эту изотропность вплоть до  $\varphi_2 = 1$  (сухой полимер);

\* Во избежание недоразумений, в дальнейшем индексом 0 будет помечаться «невозмущенный» параметр  $f$ , т. е. зависящий только от внутренней энергии  $\mathcal{E}$ ; если  $f$  меняется из-за термодинамической, механической или иной добавки к  $\mathcal{E}$ , индекс 0 отбрасывается.

если  $\langle \frac{\partial \mu_2}{\partial r} \rangle L < \mathcal{E}$ , то системе для минимизации энергии Гиббса (Гельмгольца).— свободной энергии, термодинамического потенциала — ничего не остается, как переупаковаться; параллельная укладка макромолекул приведет к образованию жидкокристаллической, анизотропной (нематической) или более сложной фаз, все термодинамические характеристики которых подобны таковым низкомолекулярного жидкого кристалла [22].

Появление анизотропной фазы, находящейся в равновесии с изотропной, где макромолекулы не «сломаны», но и не расположены параллельно, произойдет при концентрации

$$\varphi_2^* \approx \frac{8}{m} \left(1 - \frac{2}{m}\right) \quad (I.12)$$

где  $m$  — отношение высоты к диаметру стержневидных макромолекул, имитируемых вытянутыми цилиндрами кругового сечения.

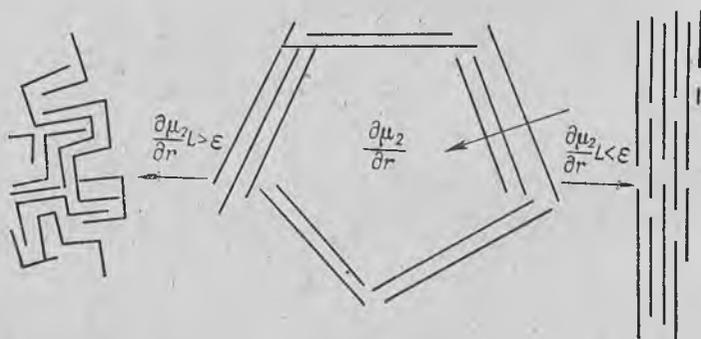


Рис. I.10. Модель «осмотической ловушки», поясняющая смысл параметра гибкости Флори  $f_0$ . Обозначения см. в тексте.

Разумеется,  $m$  пропорционально молекулярной массе или степени полимеризации. С увеличением  $\varphi_2$  (сверх  $\varphi_2^*$ ) изотропная фаза постепенно будет исчезать и весь раствор перейдет в жидкокристаллическое состояние с доменной структурой; границы между доменами (внутри которых все макромолекулы ориентированы одинаково) образованы так называемыми дисинклинациями, играющими ту же роль, что и дислокации в обычных реальных кристаллах. В сильном магнитном или электрическом поле границы между доменами могут быть ликвидированы, с превращением раствора в «нематический монокристалл» [22].

Описываемая формулой (I.12) ситуация соответствует структуре макромолекул, при которой в любом случае  $\mathcal{E} \gg \langle \frac{\partial \mu_2}{\partial r} \rangle L$ , т. е.  $\mathcal{E} \rightarrow \infty$  и, соответственно,  $f_0 \rightarrow 0$  (абсолютно жесткие молекулы). Что произойдет, если  $f_0 \neq 0$ , т. е. молекулы обладают известной гибкостью? Осмотическая ловушка, образованная персистентными цепями (последние выбраны для наглядности; с тем же успехом можно было бы воспользоваться сегментальной моделью

с малым  $N_m$ ) в плоском варианте изображена на рис. I.11. Здесь примитивная оценка по отношению  $\mathcal{E} / \left\langle \frac{\partial \mu_2}{\partial r} \right\rangle L$  не даст однозначного ответа; нужно проанализировать, как изменится энергия Гиббса системы в целом, если молекулы свернутся дальше (сломаются) или распрямятся и снова образуют нематическую фазу. Детализированный расчет [30] показывает, что по-прежнему образование нематической фазы неизбежно, если

$$\mathcal{E} > \left\langle \frac{\partial \mu_2}{\partial r} \right\rangle L$$

и

$$f_0 \leq 0,63 (\approx 1 - 1/e \dots) \quad (I.13)$$

Этот результат теории Флори имеет фундаментальное значение, позволяя ввести количественный и абсолютный критерий гибкости, с помощью которого все многообразие линейных и лестничных полимеров можно подразделять на *гибкоцепные* и *жесткоцепные*. Последняя категория включает и полужесткие (по терминологии Цветкова) макромолекулы, т. е. такие, для которых  $f_0 > 0$ .

Все жесткоцепные полимеры в отсутствие кинетических помех неминуемо образуют термодинамически стабильную организованную фазу нематического типа при некоторой концентрации  $\varphi_2^*$ , тем большей, чем больше  $f_0$ . Но это продолжается лишь до  $f_0$  порядка 0,63, чему соответствует  $\varphi_2^* \rightarrow 1$ .  $f_0 \approx 0,63$  — это граница между жестко- и гибкоцепными линейными полимерами. При  $f_0 > 0,63$  макромолекулы уже ни при каких условиях не могут самопроизвольно уложиться параллельно; термодинамическая причина этого ясна из рис. I.10 (левая часть). Это исчерпывает вопрос о возможности самопроизвольного появления в гибкоцепных полимерных системах термодинамически устойчивых и морфологически вероятных структур типа «пачек» из многих макромолекул с развернутыми цепями. Напротив, в жесткоцепных полимерах появление устойчивых нематических доменов неизбежно; только домены эти размерами и числом входящих в них макромолекул во много раз превосходят «пачки» Каргина — Китайгородского — Слонимского [19, с. 45].

Как уже отмечалось, Флори, впервые введя параметр  $f_0$ , считал энергию образования «гибкой» связи  $\mathcal{E}$  разностью энергий поворотных изомеров, т. е. постоянной для данного полимера величиной. Между тем, в действительности на энергию  $\mathcal{E}$  не накладывается никаких априорных ограничений, и она, а значит и параметр

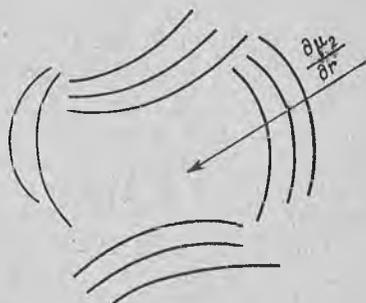


Рис. I.11. «Осмотическая ловушка» для персистентных цепей при  $f_0 \neq 0$ .

гибкости  $f$  (индекс 0 теперь опущен сознательно), может меняться под действием внешних силовых полей или специфических термодинамических факторов [22]. Наиболее простым вариантом является растяжение гибкоцепных макромолекул гидродинамическим или механическим полем (в некоторых подробностях эта ситуация будет рассмотрена в гл. II и VI). В этом случае часть энергии внешнего поля  $\Delta\mathcal{E}$  «перекачивается» во внутреннюю энергию макромолекул, и энергия образования «гибкой» связи увеличивается на  $\Delta\mathcal{E}$ . Соответственно, мы можем ввести новый, эффективный параметр гибкости

$$f = f_0 \exp(-\Delta\mathcal{E}/kT) / \{1 - f_0 + f_0 \exp(-\Delta\mathcal{E}/kT)\} \quad (I.14)$$

причем если  $f_0$  было сверхкритическим ( $> 0,63$ ), то  $f$  может уже оказаться существенно субкритическим ( $f < 0,63$ ,  $f_0 \rightarrow 1$ ). Тогда система растягиваемых гибкоцепных макромолекул в своем термодинамическом поведении окажется эквивалентна системе покоящихся жесткоцепных макромолекул, т. е. образует при некотором значении  $\Phi_2^*$  нематическую или истинно кристаллическую фазу с распрямленными цепями. (При растяжении струй полимерных растворов или расплавов надо, однако, принять во внимание и чисто механическую добавку — через коэффициент Пуассона, — усиливающую на уровне полной энергии системы взаимодействие цепей.)

Специфические термодинамические факторы связаны с концентрационной зависимостью  $\mathcal{E}$  и  $f$  в некоторых растворителях, которая может проявляться монотонно или скачкообразно. В этом случае

$$\Delta\mathcal{E} = \pm \Delta\chi_1 \Phi_1 \quad (I.15)$$

где  $\Delta\chi_1$  — изменение параметра взаимодействия полимер — растворитель Флори — Хаггинса [10, с. 51], а  $\Phi_1$  — объемная доля растворителя. Теперь

$$f = f_0 \exp\left(\pm \frac{\Delta\chi_1 \Phi_1}{kT}\right) / \left\{1 - f_0 + f_0 \exp\left(\pm \frac{\Delta\chi_1 \Phi_1}{kT}\right)\right\} \quad (I.16)$$

В зависимости от знака поправки эффективный коэффициент гибкости может стать больше или меньше  $f_0$ , т. е. в некоторых условиях гибкоцепной полимер может превратиться в жесткоцепной и наоборот со всеми последствиями, касающимися дальнейшего упорядочения. Наиболее типичный тому пример — переходы типа спираль  $\rightleftharpoons$  клубок в синтетических  $\alpha$ , L-полипептидах [9, с. 290].

Связь параметра  $f$  со стандартными мерами гибкости  $\sigma$ ,  $A_m$  или  $a$  не вполне однозначна, ибо энергия  $\mathcal{E}$  в современной теории хотя и является мерой торможения вращения, не тождественна энергии  $U(\varphi)$  [формула (I.3)], введенной на основе других предположений. Некоторым парадоксом является то, что численное значение  $f$  можно рассчитать с тем большей точностью, чем сложнее конфигурация повторяющегося звена. Например, различие свойств полиимидов ПФГ и ДФО (см. стр. 22) в значительной мере обус-

ловлено тем, что у ДФО, по-видимому,  $f > 0,63$ , во всяком случае, больше, чем у ПФГ. В случае гибкоцепных полимеров  $f$  также не следует уподоблять мольной доле *gosh*-ротамеров, из-за которых цепь утрачивает конфигурацию зигзага — хотя бы потому, что, как мы видели (ср. рис. I. 6), есть и другие причины, изменяющие равновесную конформацию главной цепи.

Если же перейти к очень грубым числовым оценкам (см. [24, т. 1, с. 614—620]), то степень полимеризации сегмента гибкоцепных макромолекул, т. е. число звеньев в сегменте  $s$ , колеблется от нескольких единиц до 20—30 (впрочем, многое зависит от молекулярной массы звена и его конфигурации). Граничной области  $f \approx 0,63$  при простой структуре звеньев должны соответствовать  $s$  порядка 30—50; эти оценки довольно условны, и  $s$  при фиксированном значении  $f$  может варьировать в широких пределах.

До сих пор мы не упоминали о молекулярной массе  $M$ , которая не является взаимозаменяемой характеристикой степени полимеризации  $n$ . Именно с этим и связаны неопределенности корреляций  $f$  и  $s$ . Действительно, в зависимости от молекулярной массы одного звена молекулярная масса макромолекулы в целом при одном и том же значении  $n$  может варьировать в широких пределах. Достаточно сравнить полипропилен со звеном  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  и один из полиимидов, изображенных на стр. 22.

При малых  $n$ , сопоставимых с  $s$ , число возможных конформаций макромолекулы относительно мало. Это мешает ей принять наиболее вероятную конформацию большой молекулы — клубка, подобного изображенному на рис. I. 8. Но из этого вовсе не следует, как нередко утверждается, что с уменьшением степени полимеризации растет жесткость. Это — одна из издержек конформационных оценок гибкости. В действительности уменьшается не гибкость, а статистический вес, или конформационная энтропия макромолекулы (иногда говорят об уменьшении «конформационного набора», представляющего собой тот же статистический вес, связанный с энтропией формулой Больцмана  $S = k \ln W$ ). Гибкость же, выражаемая в абсолютных единицах  $f$ ,  $a$  или  $\mathcal{E}$ , остается неизменной. Тем не менее обеднение конформационного набора сказывается при переходе полимера в конденсированное состояние.

### § 3. СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Хотя последующее изложение будет основываться на фактах, мы имеем возможность произвести далекую экстраполяцию от отдельных макромолекул на конденсированное состояние, отправляясь от их конфигурационных (стереохимических) характеристик, из которых определяющую роль играют три:

гибкость;

тактичность, а точнее — способность к образованию термодинамически устойчивых упорядоченных структур (не обязательно обычных кристаллов);

молекулярная масса, в связи с только что сделанными замечаниями о конформационном наборе.

Для сополимеров надо добавить характеристики их состава, связанные с ближним и дальним конфигурационным порядком. Хотя мы и предостерегали против злоупотребления «чисто геометрическими» факторами, до сих пор речь шла о свойствах, определяющих именно «геометрию упаковки» макромолекул в конденсированной фазе.

Далее рассматривается кинетическая концепция структуры, поэтому необходимо принимать во внимание и атомный состав («химическую структуру») повторяющихся звеньев, в первую очередь их полярность, поскольку межцепные взаимодействия определяют уже агрегатные и релаксационные состояния полимеров.

Из предыдущего параграфа ясно, что жесткоцепные макромолекулы ( $f_0 < 0,63$ ) при некоторой концентрации должны образовать жидкокристаллическую фазу, состоящую из доменов, внутри которых цепи ориентированы параллельно. Так как формула Флори для жестких макромолекул (I.12) удовлетворяется при  $m \geq 10$ , ясно, что молекулярная масса должна быть достаточно велика. Доменная структура, с превращением системы в «жидкий монокристалл», в принципе может быть ликвидирована с помощью электрических или сильных (ибо полимеры диамагнитны) магнитных полей [30].

Переход от жидкокристаллической фазы к истинно кристаллической возможен при соблюдении требований, сформулированных в предыдущем параграфе: молекулы должны быть стереорегулярными, чтобы звенья могли встроиться в трехмерную кристаллическую решетку. В свою очередь, для этого требуется элвментарность: встраивание в этом варианте осуществляется путем элементарных поворотов и трансляций распрямленных цепей как целого.

Гибкоцепные стереорегулярные полимеры при отсутствии ограничений, указанных выше, также образуют кристаллическую фазу, но в силу кинетических и термодинамических причин, на которых мы здесь не можем останавливаться [31, гл. 9; 32, гл. VI], они кристаллизуются со складыванием цепей (рис. I.12, *a*), так что единственный кристалл представляет собой пластинку, толщина которой во много раз меньше длины распрямленной макромолекулы. Складка образуется последовательностью как минимум из 4—5 *гош*-ротамеров и не обязательно имеет регулярный характер [31, с. 88].

При высоких давлениях, видимо, в силу причин, которые вкратце будут затронуты в гл. II, гибкоцепные полимеры, подобно жесткоцепным, кристаллизуются с развернутыми цепями. При малой молекулярной массе это происходит уже неизбежно и при обычных давлениях, причем при этом наблюдается своеобразное «квантование» складок: в зависимости от температуры молекула с не слишком большой степенью полимеризации входит в единственный кристалл, образуя одну, две, четыре и т. д. складки\*. В целом же,

\* Zachmann H. G. Pure a. Appl. Chem., 1974, v. 38, № 1—2, p. 79—88.

толщина пластинчатых кристаллов зависит от температуры и длительности кристаллизации. Кристалл с малым числом складок или вовсе без них термодинамически стабильнее (меньше *гош*-ро-тамеров, меньше «торцевая» поверхностная энергия), но выращивать его без специальных ухищрений надо очень долго, и за это время полимер может претерпеть химические превращения.

Обычно единичные пластинчатые кристаллы образуются в переохлажденных очень разбавленных растворах. Из расплавов их практически не удается вырастить, так как сразу образуется большое число центров нуклеации и взаимные помехи приводят к так называемому дендритному росту. В результате возникают так называемые *сфероли-ты*, представляющие собой сложные «сборные конструкции» из лучей или радиусов (рис. 1. 12, б), в свою очередь образованных чередованием кристаллических и аморфных участков. Характерно, что кристаллические участки («кристаллиты», т. е. «маленькие кристаллы») ориентированы своими осями «с» (совпадающими с главной осью макромолекулы) перпендикулярно направлению луча. Многократные разветвления «лучей» подчеркивают дендритный характер роста сфероли-тов. (Подробнее см. работу [31, гл. IV].)

При наложении внешних полей, в соответствии с формулой (I. 14), можно, в принципе, заставить гибкоцепные полимеры вести себя по аналогии с жесткоцепными. Подробно этот вопрос будет рассмотрен в гл. VI, а здесь заметим, что в силу кинетических и термодинамических причин добиться полной аналогии оказывается довольно трудно, и в обычных условиях ориентации получаются *фибрилярные структуры* (рис. 1. 12, в), основными элементами которых являются *микрофибриллы*, похожие на неразветвленные лучи сферолитов, но отличающиеся от них (обычно) большей длиной, а, главное, тем, что теперь в складчатых кристаллитах, сочлененных аморфными прослойками, цепи ориентированы осями «с» вдоль главных осей микрофибрилл.

Многообразие упорядоченных структурных элементов в полимерах этим не исчерпывается, но другие формы подлежат

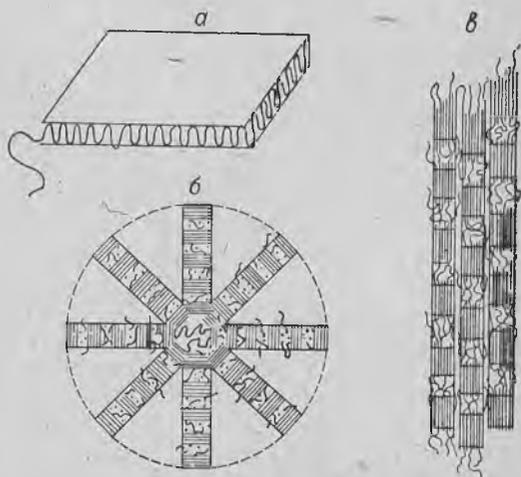


Рис. 1. 12. Кристаллические морфозы в полимерах:

а — схема пластинчатого единичного кристалла;  
б — схема сферолита с радиальной периодичностью;  
в — схема фибриллы, состоящей из трех микрофибрилл.

«отбраковке»; это относится и к упоминавшимся «сверхкристаллам», образующимся из гомодисперсных блоксополимеров [28].

Из сказанного явствует, что — кристаллизующиеся гибкоцепные полимеры на самом деле не бывают полностью кристаллическими (поэтому их и называют *аморфно-кристаллическими* или *кристалло-аморфными*), причем, в силу уже чисто термодинамических причин, гибкоцепные полимеры никогда (даже единичные кристаллы — из-за складок или концевых групп) не могут обладать 100%-й кристалличностью.

Грубой моделью кристалло-аморфного полимера является суперсетка, узлы которой образованы кристаллитами, играющими роль «зажимов», а деформационные свойства обусловлены аморфными сочленяющими участками, состоящими из «проходных» цепей. Доля этих цепей (в расчете на число цепей в единичном сечении кристаллита) редко превышает 30%, а из этих 30% примерно лишь десятая часть непосредственно реагирует на нагрузку. Именно по этой причине (малая доля «держащих нагрузку» цепей) реальная прочность кристаллизующихся полимеров обычно составляет несколько процентов от теоретической (которую нетрудно рассчитать, зная параметры кристаллической решетки [16, с. 8; 25, гл. I; 31, с. 451—477]).

Таким образом, говоря о структуре, или надмолекулярной организации, полимеров (НМО), можно в терминах «заторможенной конфигурации» определить ее как внутреннюю структуру, взаимное расположение в пространстве и характер взаимодействия (связи) между структурными элементами, образующими полимерное тело. В некоторых случаях это взаимодействие осуществляется через аморфную бесструктурную матрицу, которой может и не быть.

Это определение, по аналогии со стереохимическим определением конфигурации, уже предусматривает многоступенчатость НМО, с относительной автономностью отдельных уровней или элементов структурной иерархии.

И, разумеется, определение НМО будет неполным, если мы не охарактеризуем подвижность ее элементов — но необходимость такой характеристики уже скрыта в словах «взаимодействие» и «автономность».

Одним из важных следствий концепции НМО, очень четко сформулированных в работах школы Каргина [19, с. 68], является то, что механические и многие другие физические свойства полимеров, хотя и зашифрованы в конфигурационной информации, но передаются через НМО\*. На этом строится вся структурная механика полимеров; применительно к ориентированным полимерам она вкратце будет рассмотрена в гл. VI.

При переходе к некристаллизующимся полимерам мы должны отпираться от концепции ближнего порядка, в такой же манере,

---

\* Баргенов Г. М., Зеленов Ю. В. Механика полимеров, 1969, № 1, с. 30—53; 1975, № 1, с. 107—125; Высокомол. соед., 1972, т. 14А, № 5, с. 998—1008.

как это делается при сравнении жидкостей или низкомолекулярных стеклообразных тел с соответствующей им кристаллической фазой.

Вопрос о НМО некристаллических полимеров мало разработан и, как мы убедимся, начисто лишен смысла, если не рассматривать его с кинетических позиций. Но отправляясь от концепции дальнего и ближнего порядка, а также от соображений о полимерном состоянии как особой форме конденсации [28] и, наконец, от фундаментального факта, что тактические полимеры очень быстро кристаллизуются (чего не может быть при полном беспорядке в упаковке макромолекул), мы почти автоматически приходим к выводу, что в некристаллических полимерах, способных к кристаллизации, должны существовать «заготовки» тех основных структурных элементов, или *морфоз*, которые мы только что рассмотрели. Более того, в атактических полимерах, которые вообще не могут кристаллизоваться, также должны существовать размазанные и неустойчивые аналоги все тех же морфоз, которые так и не могут «выйти из стадии заготовок» (ибо неспособны к образованию термодинамически устойчивой правильной кристаллической решетки).

Нужно лишь помнить при этом об ограничениях, накладываемых критерием Флори  $f_0$ : в некристаллизующихся полимерах, в принципе, при  $f_0 < 0,63$  может возникнуть даже термодинамически устойчивая нематическая мезофаза, зародышем которой могут быть пачки [22], но при  $f_0 > 0,63$  все метаморфозы могут происходить лишь с клубками. Конденсация клубков может привести к образованию глобулярных структур, которые действительно наблюдались (в отличие от пачек); существование клубка уже само по себе предрасполагает к складыванию, так что могут возникать и зародыши складчатых структур, но время жизни их будет всегда относительно небольшим.

В итоге оказывается возможной и модель суперсетки, однако и здесь «узлы» нестабильны и, возникая в одном месте, рассасываются в другом. Как будет видно из дальнейшего, роль этих узлов все же больше, чем зацеплений (или перехлестов) цепей, хотя пренебрегать последними также не следует.

Таким образом, дискретная, стабильная НМО кристаллоаморфных полимеров при переходе к некристаллическим, сохраняя те же общие черты, оказывается зыбкой, размазанной как геометрически, так и во времени, т. е. носит сугубо флуктуационный характер. Это же, разумеется, относится и к «суперсетке», которую мы должны теперь заменить флуктуационной сеткой; в ряде случаев такую сетку удастся сделать более дискретной, усилив ее узлы с помощью, например, водородных связей [29, с. 87—138].

Есть третий вид сеток — вполне реальных, с «вечными» узлами, образованными химическими связями. Теперь решающую роль приобретает степень полимеризации цепей между узлами. Если она достаточно велика, то узлы не вносят существенных помех, и на истинную сетку суперпонируются дискретная НМО (если полимер кристаллизующийся) или флуктуационная сетка. Вводя

среднечисленную степень полимеризации (напомним, что иногда говорят о «молекулярной массе сетки», обозначая ее  $M_c$ ) цепей между узлами  $n_c$  и по-прежнему помня о параметре Флори, мы для макросетчатых полимеров, т. е. таких, где  $n_c \gg s$ , можем говорить о тех же типах НМО, что и для невулканизованных; однако с температурой выявится весьма существенная разница между первыми и вторыми. Что касается микросетчатых полимеров, т. е. таких, у которых  $n_c \approx s$ , то они, как уже упоминалось, по мере уменьшения  $n_c$  становятся все более и более похожи на обычные твердые тела.

Наконец, следует упомянуть о наполненных и армированных полимерах. Так как в последующем речь будет идти лишь о наполненных каучуках или резинах, то в двух словах охарактеризуем их НМО. Наполнитель (минеральные частицы, сажа и т. п.) может активно, вплоть до образования ковалентных связей, или пассивно взаимодействовать с полимерной матрицей.

В первом случае частицы наполнителя играют ту же роль, что кристаллиты в кристалло-аморфных полимерах, способствуя образованию «суперсетки», во многом определяющей механические свойства наполненного полимера. Более того, например, сажевые частицы сами способны к образованию разветвленных цепных структур, т. е. своего рода «сверхполимера в полимере».

Роль пассивных наполнителей иная: они препятствуют росту трещин [33, с. 111]. Оба типа наполнителей, кроме того, могут существенно затруднять кристаллизацию (если без них она была возможна): в случае каучуков, по понятным причинам, это выгодно. Но наполнители еще одним существенным способом влияют на НМО, как бы разделяя ее на три «основных» уровня структурной организации: полимерную матрицу (которая может обладать своей «внутренней» НМО, хотя и измененной наполнителем), фазу наполнителя (способного, как мы видели, к образованию коллоидных суперструктур) и граничные слои, обладающие измененной структурой и, соответственно, измененными кинетическими свойствами [34, гл. 7]. Есть определенная аналогия между этими граничными слоями и аморфными участками в кристалло-аморфных полимерах, поскольку свойства этих аморфных участков совсем не такие, как в объеме аморфного полимера. Роль граничных слоев в полной мере еще не выяснена, но в случае пассивных наполнителей они при неблагоприятных условиях могут (при том, что сам наполнитель препятствует росту трещин) оказаться слабыми местами, где под нагрузкой происходит нарушение сплошности, т. е. элементарный акт разрушения.

Теперь мы можем попытаться сделать выводы и навести какой-то порядок и систематизировать физически обоснованным образом как отдельные морфозы, так и типы структурной организации (или НМО) полимеров.

В свете изложенного выше, все многообразие так называемых надмолекулярных структур в полимерах можно разделить на флуктуационные и дискретные. Уже по определению дискретные структуры относятся к категории *организованных* и характери-

зуются наличием дальнего порядка или границ раздела фаз. Это — различные *кристаллические* в обычном смысле слова морфозы\*, а также мезофазы типа «сверхкристаллов» по Келлеру — Ковачу и Галло [28] или жидких кристаллов, включая и их твердообразные (в отсутствие растворителя) модификации (согласно английской терминологии, *nematic solid*, *smectic solid* и т. д.).

Существуют и некристаллические упорядоченные структуры. По причинам, которые изложены ниже, довольно бессмысленно их систематизировать, за исключением, разве что, *глобул*, которые вполне дискретны, но не обязательно обладают внутренним дальним порядком. Дело в том, что путаница, царящая в монографической и журнальной литературе по поводу надмолекулярных структур, особенно в некристаллизующихся полимерах, обусловлена пренебрежением принципами статистической физики и физической кинетики. Описание полимеров на всех уровнях структурной организации не может быть полным, если наряду с морфологией не учитывается подвижность соответствующих структурных элементов\*\*. А введение подвижности автоматически требует, при описании надмолекулярной организации в целом, не только описания пространственного распределения и сил взаимосвязи структурных элементов, но и усреднения во времени (ср. стр. 45). При этом сразу выявляется третий признак классификации структур: по их стабильности. Как известно, по отношению к так называемой «денатурации» все глобулярные белки принято подразделять на *кинетически* и *термодинамически стабильные*. Этот же принцип должен реализоваться и по отношению к надмолекулярным уровням структурной организации полимеров. Все дискретные организованные структуры являются термодинамически стабильными; отдельные организованные морфозы (типа сферолитов, например) могут обладать определенной — и регистрируемой (см. гл. VII) — внутренней и внешней подвижностью, но ниже температуры фазового перехода они вполне устойчивы; в отсутствие внешних силовых полей их время жизни  $\tau \rightarrow \infty$ .

Флуктуационные структуры всегда термодинамически нестабильны и характеризуются конечным временем жизни  $\tau$ . Поэтому они и противопоставлены дискретным: если в мысленном эксперименте фотографировать полимерную систему в течение времени  $t$ , то дискретные структуры могут изменить свое положение, но при этом останутся неизменными, а флуктуационные — размажутся, как, собственно, и положено любым гомофазным или гетерофазным флуктуациям субкритических размеров [18, гл. VII].

Время жизни  $\tau$  (зависящее, разумеется, от температуры и других внешних факторов) является мерой *кинетической стабильности* флуктуационных структур. Термодинамически стабильные структуры ниже температуры перехода автоматически являются и

\* Их также называют монокристаллами [31].

\*\* Этот тезис, на котором основывается релаксационная спектроскопия (см. § 4), сформулирован в работе [25, гл. II].

кинетически стабильными. Выше температуры перехода (плавления) они еще могут сохранять некоторую кинетическую стабильность, что проявляется в сохранении «заготовок» организованной структуры или «кинетической памяти» [31, с. 494]: если время выдерживания расплава меньше соответствующего времени жизни  $\tau$ , то после обратного снижения температуры исчезнувшие дискретные морфозы появляются в том же виде и на тех же местах. Существование флуктуационных упорядоченных структур в расплавах полимеров объясняет их реологическое поведение и высокую вязкость. Снижение вязкости линейных полимеров на несколько порядков при небольших сдвиговых напряжениях (эффект, обеспечивающий переработку линейных полимеров) можно объяснить обратимым (тиксотропным) разрушением упорядоченных структур, связанных свободными цепями в единую пространственную сетку\*.

Понятие о кинетически стабильных элементах структуры в полимерах, неспособных к образованию упорядоченных фаз или мезофаз, разумеется, не имеет количественного критерия. Просто чем больше  $\tau$  при прочих разных условиях, тем больше кинетическая стабильность. Практически под кинетически стабильными понимаются те флуктуационные структуры, время жизни которых превышает длительность исследуемого процесса. Нетрудно сообразить после этого, что все некристаллизующиеся гибкоцепные полимеры способны к образованию лишь флуктуационных структур, характеризующихся большей или меньшей кинетической стабильностью. Что касается кристаллизующихся, жесткоцепных гомополимеров или блоксополимеров, способных к образованию «сверхкристаллов», то они ниже температуры перехода в некристаллическом состоянии термодинамически нестабильны, а их кинетическая стабильность определяется степенью переохлаждения.

С этих позиций следует подходить и к продолжающимся спорам о структуре полимерных расплавов или о конформациях отдельных макромолекул в окружении себе подобных. В последние два года появилась серия работ, посвященных решению второго предмета спора методом малоуглового рассеяния нейтронов. Опыты были выполнены только на гибкоцепных полимерах: атактических (т. е. некристаллизующихся) — полистироле и полиметилметакрилате — и на расплавах полиэтилена (поскольку это кристаллизующийся полимер). В первых двух случаях, как и следовало ожидать, среднеквадратичный радиус инерции  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  меченых (т. е. обычных, «фоном» служили дейтерированные полимеры) макромолекул совпал с  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  в  $\Theta$ -растворителе\*\*. Это понятно: полученные в равновесных условиях образцы были эквивалентны «фотографиям», снятым с экспозицией  $t \gg \langle \tau \rangle$  (угловые скобки означают усреднение по всем типам флуктуационных структур); поэтому при двой-

\* Баргнев Г. М. Высокомолекулярное соединение, 1964, т. 6, с. 2155—2162; 1970, т. 12А, с. 368—375.

\*\* В  $\Theta$ -растворителе  $\langle r^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle h^2 \rangle_{\Theta}$ .

ном усреднении по времени и объему никакие флуктуации запечатлеть не удалось. Напротив, в случае полиэтилена, где возможно было появление *гетерофазных* флуктуаций с большим временем жизни (сопоставим с  $t$ ), их существование проявилось в том, что  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  оказался примерно  $2\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$ , хотя никакие признаки дальнего порядка обнаружены не были. Впрочем, эти данные нельзя считать окончательными.

Если вдуматься, то ситуация эта вполне аналогична рентгенографической регистрации сиботаксических областей (ближнего порядка) в обычных жидкостях [18, с. 126].

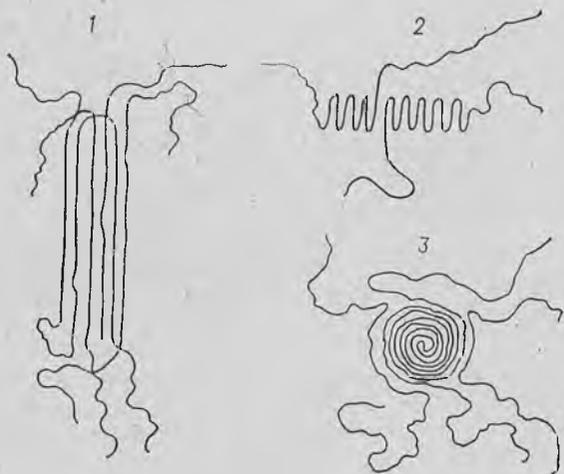


Схема I. 13. Схемы наиболее вероятных типов микроблоков:

1 — мицеллярный; 2 — складчатый; 3 — глобулярный.

Вероятно, совсем иная картина получилась бы для полимеров с  $f < 0,63$ . Но такие опыты пока никем не описаны. Совершенно аналогичным образом следует рассматривать и вопрос о структуре вулканизационных сеток с достаточно редко распределенными сшивками. При «экспозициях»  $t < \langle \tau \rangle$  — это сетка с выраженными гетерогенностями, а при  $t \gg \langle \tau \rangle$  — «классическая» бесструктурная сетка. То же касается и модели расплавов или концентрированных растворов в виде «сетки перехлестов (зацеплений)» (см. гл. V).

Поскольку все флуктуации аморфного типа представляют собой в том или ином виде сгущения, являющиеся аналогами сиботаксических областей в простых жидкостях, но на несколько порядков превосходящие их по размерам и  $\tau$ , в последующем они без дальнейшей детализации будут именоваться микроблоками\*. Что бы эти микроблоки собой ни представляли (рис. I. 13), у них

\* Термин принадлежит Г. М. Бартневу.

есть вполне объективная *кинетическая* структурная характеристика — время жизни  $\tau_i$  (индекс введен, чтобы учесть возможность сосуществования различных микроблоков). Не будучи по определению (т. е. при  $t \rightarrow \infty$  или усреднении во времени) дискретными структурами, эти микроблоки как бы обретают дискретность, если время воздействия (электрического, механического и т. д.) на систему  $t \leq \tau_i$ . Тогда микроблоки типа  $i$  удается прозондировать как в отношении времени их жизни, так и в отношении их подвижности (последнее относится и к термодинамически стабильным организованным дискретным структурам). На этом и основан метод релаксационной спектроскопии, к краткому обоснованию которого мы переходим.

#### § 4. РЕЛАКСАЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

Определив конфигурации и конформации макромолекул (см. § 2), мы в скрытой форме уже подготовили кинетическое, или релаксационное, рассмотрение их взаимосвязи. Наличие целой иерархии уровней конфигураций и конформаций предполагает

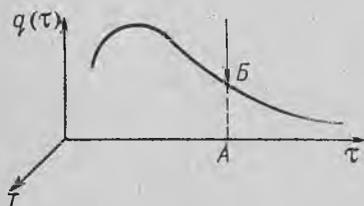


Рис. 1.14. Функция распределения времен релаксации и стрелка действия.

определенную независимость движений отдельных радикалов, повторяющихся звеньев, групп звеньев и более крупных структурных единиц. Когда цепочка под действием изменения температуры или под влиянием внешней силы начинает изменять конформацию, разным элементарным движениям соответствуют разные времена  $\tau_i$ . Так, для поворота боковой группы вокруг связи, посредством которой она «подвешена»

к главной цепи, требуется некое минимальное время  $\tau_1$ ; для поворота одного звена относительно другого (или для перехода одной поворотной-изомерной конформации звена к другой) — другое время  $\tau_2$ ; для согласованного поворота двух звеньев — большее время  $\tau_3$ ; для изменения ориентации сегмента — некоторое время  $\tau_4$ ; для изменения конформации всей молекулы — еще большее время  $\tau_N$ . Все эти времена можно рассматривать как средние времена жизни соответствующих элементов структуры в определенной конформации; именуя эти элементы *релаксаторами*, а соответствующие времена жизни  $\tau_i$  — *временами релаксации*, мы можем для изолированной макромолекулы изобразить функцию распределения релаксаторов по временам жизни  $q(\tau)$ , которая и представляет собой релаксационный спектр (рис. 1.14).

При выполнении условий нормировки

$$\int_0^{\infty} q(\tau) d\tau = 1 \quad (I. 17)$$

$q(\tau) d\tau$  в квазинепрерывном приближении означает относительное содержание релаксаторов (в численных или массовых долях; для дальнейшего рассмотрения это не играет большой роли) с временами от  $\tau$  до  $\tau + d\tau$ . (Более строгим было бы стереотипное определение времени релаксации как времени возвращения из возмущенного в равновесное состояние.)

Ситуация, изображенная на рис. I. 14 для одной молекулы, вполне аналогична разложению сложного колебательного движения в ряд Фурье [19]. Участки струны, соответствующие обертонам (чтобы не загромождать рисунок, они не показаны), аналогичны претерпевающим перестройку релаксаторам; из этих перестроек складывается изменение конформации цепи в целом.

Теперь мы можем сделать следующий очень важный шаг, введя «стрелку действия», изображенную на рис. I. 14. Смысл этой стрелки, которой можно придать вполне конкретную сущность импульса  $Pt$  (где  $P$  — значение внешней силы), состоит в том, что на разные по скорости внешние воздействия макромолекула будет отвечать разными участками своего релаксационного спектра. Например, в сечении  $AB$  при длительности (с достаточной силой, разумеется!) воздействия на макромолекулу  $t = \tau_A$  реализуются все допустимые элементарные движения с временами релаксации  $\tau < \tau_A$ . Иными словами, релаксатор «порядка  $A$ », т. е. участок макромолекулы, размеру которого соответствует время перестройки  $\tau_A$ , проявляет в конкретном процессе гибкость, или податливость, при сохранении макромолекулой в целом значительно большей жесткости. Иногда в связи с этим говорят о кинетическом сегменте (в противовес статистическому элементу), т. е. минимальном участке цепи, способном проявлять изменчивость формы при данном внешнем воздействии, характеризуемом величиной силы и длительностью ее приложения; т. е. скоростью воздействия. Ясно, что кинетический сегмент зависит от этой скорости.

До сих пор мы ничего не говорили об изображенной на рис. I. 14 оси температур. Недостаточность двумерного графика сразу становится понятной, если выразить времена жизни индивидуальных релаксаторов формулой Больцмана

$$\tau_i = B_i \exp(\mathcal{E}_{ai}/kT) \quad (I. 18)$$

где  $\mathcal{E}_{ai}$  — энергия активации  $i$ -го релаксационного процесса, определяющая порог чувствительности релаксатора по отношению к внешней силе  $P$ , а  $B_i$  для разных  $i$  не обязаны совпадать. Ясно, что с изменением температуры весь релаксационный спектр смещается и деформируется; поэтому в принципе в определенном диапазоне  $\tau$  при фиксированной температуре можно получить о полимере ту же информацию, что и при закрепленном  $\tau$  (или частоте воздействия — в периодических процессах), но варьируя температуру. Этот принцип, с конкретными применениями которого мы встретимся позже, называется принципом температурно-временной эквивалентности (ТВЭ).

Введение релаксационного спектра соответствует использованию «интерлинга» физики — теории колебаний для описания структуры и подвижности в полимерах. Пока мы говорили только о макромолекуле, но тот же спектроскопический подход пригоден для любых полимерных тел с их сложной иерархией уровней структурной организации. Полезно бросить взгляд «в обратном направлении», вернувшись от макромолекул к простым молекулам (детализацией — для упражнения — мы предлагаем заняться самим читателям). Как известно, они тоже располагают своими характеристическими спектрами, которые тоже выявляются при воздействии на них с разной скоростью: только теперь это периодические воздействия и вместо времени воздействия мы вводим частоту  $\nu$ ; впрочем, в квантуемых системах можно вернуться к импульсу и стрелке действия. При этом выявляется одна совершенно общая характеристика стрелки действия. Все релаксаторы (или осцилляторы — в оптическом диапазоне частот), расположенные в координатах  $q-\tau$  ( $\tau=1/\nu$ ) слева от стрелки действия, или  $\tau_A$  (см. рис. I. 14), реагируют на воздействие неупругим образом, т. е. претерпевают внутреннюю перестройку, изменяя частоту и т. п. Справа от  $\tau_A$  ответ на воздействие упругий: релаксаторы (или осцилляторы) не успевают отреагировать на воздействие; в микромире это связано, например, с упругим рассеянием элементарных частиц; в макромире, при достаточно больших силах и энергиях воздействия, это приводит к разрушению системы.

Ограничимся двумя наиболее эффектными примерами, первый из которых понадобится нам в следующей главе.

I. Если выстрелить в струю воды из револьвера, она сломается, и с помощью скоростной фотографии можно запечатлеть осколки (не капли!) в точности того же внешнего вида, что осколки льда. Более того, при движении с достаточной скоростью можно удариться даже о газ; на этом эффекте основано, например, вхождение космических ракет в атмосферу по такой траектории, что после первого «удара» ракета как бы выскакивает из атмосферы потом претерпевает более слабый «удар» и т. д.

II. При «стрельбе» мощным лазером в обычный кристалл может произойти его «оптический» взрыв, ибо колебательные моды кристалла не успевают перестроиться на частоту  $\nu$  и воспринять дозу энергии  $h\nu$ .

И разумеется, наиболее детальное «зондирование» структуры молекулы, макромолекулы или макроскопического тела произойдет в условиях резонансного поглощения энергии, когда в системе есть релаксаторы или осцилляторы с собственной частотой  $\nu = 1/\tau_A$ . Повторяем, что безотносительно к эффектам квантования на этом основана вся атомная и молекулярная спектроскопия с тем единственным (и неприципиальным) отличием, что непрерывный спектр заменяется линейчатым или полосатым. Рекомендуем читателям самим в этом убедиться.

При действии на макромолекулы периодическими внешними полями различной частоты мы по-прежнему будем получать результат, определяемый положением стрелки действия, т. е.  $1/\nu_A$ . Понижая частоту, можно заставить включиться в регистрируемое движение отдельные статистические элементы и даже макромолекулы в целом; повышая ее, можно «включать» все меньшие и меньшие участки цепи, пока наконец на уровне ближнего конформационного порядка и отдельных повторяющихся звеньев спектроскопические методы не начнут выдавать ту же информацию о структуре, что и в случае простых молекул. Продолжая повышать частоту, мы неминуемо «упремся» в квантовую область, но и здесь основные закономерности «скорость воздействия — результат воздействия» сохранятся. Одна и та же доза энергии, полученная при попадании в молекулу или атом одного высокочастотного кванта или нескольких низкочастотных квантов, естественно, произведет совершенно разные эффекты: молекула может превратиться в свободный радикал, или ионизироваться, или просто возбудиться и высветиться и т. д.

Аналогиями в мире полимеров при значительно меньших частотах будут тоже разрыв цепи (т. е. и в квантовой, и в неквантовой области молекулы могут «ломаться»), или проявление области максимальных потерь (ЯМР, диэлектрические или механические потери — гл. VII и II), или, наконец, медленное затухание колебаний и возвращение к равновесной конформации или ориентации (как, например, в пульсирующем эффекте Керра) [35, гл. II].

В предлагаемой схеме аналогий колебания на уровне статистических элементов являются «карикатурой» на высвечивание в простых молекулах и т. д. Еще раз предлагаем читателям самим поискать такие аналогии. Если превратить непрерывный релаксационный спектр в дискретный и переименовать релаксаторы в осцилляторы, мы получим — конечно, очень грубую и отражающую лишь формальную сторону дела — модель квантования. У этой модели есть одно бесспорное достоинство: она наглядна. Приняв ее, остается лишь уменьшить размеры и пропорционально увеличить частоту. Тогда, как уже отмечалось, даже квантовые упругие и неупругие эффекты можно моделировать упругими и неупругими эффектами (соответственно при быстрых и медленных воздействиях) в макромолекулах. Ведь не случайно термины «упругий» и «неупругий» без всякого логического насилия были перенесены из обычной механики в квантовую.

Мы воспользовались методом аналогий, чтобы точнее определить место релаксационной спектрометрии в общей системе представлений физики полимеров. Перейдем теперь от отдельных макромолекул к конденсированному макроскопическим полимерным системам. Все только что изложенные общие принципы сохраняют свою силу и здесь; растянув ось  $\tau$  в сторону больших времен, мы можем определить области зондирования дискретных или флуктуационных элементов структуры. При этом, однако, надо особо подчеркнуть следующие два обстоятельства.

I. В низкочастотной области это зондирование является прямым, позволяя определить подвижность соответствующего элемента структуры как целого или время его жизни. Нетрудно видеть, что для флуктуационных структур это, в принципе, означает возможность существования двух резонансных линий, или полос, на релаксационном спектре. Если время жизни  $\tau_1$  достаточно велико, то можно найти некоторое характеристическое время  $\tau_2 < \tau_1$  смещения флуктуационного элемента как целого в «дискретоподобном» состоянии. При  $\tau_A = \tau_1$  и достаточно больших энергиях [порядка  $\mathcal{E}_{ai}$  в формуле (I.18)] произойдет резонансное поглощение энергии, связанное с рассасыванием флуктуации.

II. В высокочастотной области, соответствующей колебательным движениям малых и даже очень малых групп (атомы водорода, отдельные электроны), зондирование структуры основано на несколько ином принципе. Возникновение организованных, в первую очередь кристаллических, структур сразу же резко ограничивает подвижность наблюдаемых при соответствующей частоте групп. По аналогии с температурными искажениями релаксационного спектра это должно приводить к смещению или размазыванию резонансных линий. В радиочастотном диапазоне это может быть расширение линий протонного магнитного резонанса; при введении в полимер электронного парамагнитного зонда — какого-либо устойчивого свободного радикала — характер его ЭПР-сигнала меняется в зависимости от плотности окружения, т. е. от того, находится ли он в кристаллической, жидкокристаллической или изотропной (аморфной) области. В оптическом диапазоне по тем же причинам могут изменяться форма, положение и интенсивность полос колебательных спектров (часто приходится, например, встречаться с термином «кристаллическая полоса»). Можно вводить в полимер электронный зонд — люминофор (например, антрацен) и по изменениям спектральных характеристик поляризованной люминесценции снова судить о подвижности или плотности тех участков, в которых расположен люминофор.

Позитрон тоже может играть роль зонда. Дело в том, что относительно к характеру связей цепи (ср. § 1), время жизни позитрона до аннигиляции в кристаллической и аморфной областях различается, а это позволяет оценивать степень кристалличности [25, с. 48].

Рассмотрим далее *молекулярно-кинетические характеристики* элементов структурной организации и релаксационные механизмы. Для дальнейшей детализации схематизируем две из упомянутых моделей суперсеток. На рис. I.15 приведена такая схема для каучукоподобного полимера (эластомера). Узлы сетки принимаются образованными микроблоками трех типов (ср. с рис. I.13), а узлы зацепления во внимание не принимаются, ибо легко показать, что для неполярных каучуков при 20 °С их времена жизни имеют порядок всего  $\tau_* = 10^{-5}$  с, а с повышением температуры  $\tau_*$  убывает по формуле Больцмана [ср. с формулой (I.18)]. Поэтому существование сетки зацеплений может сказаться в механическом

поведении эластомера только при временах воздействия  $t < \tau_*$ . Так как большинство релаксационных процессов, в том числе вязкое течение (см. гл. V) при высоких температурах, характеризуются временами релаксации значительно большими, чем  $\tau_*$ , то основную роль в механическом поведении каучукоподобного полимера играют долгоживущие флуктуационные структуры.

Схема рис. 1.15 в первом приближении представляет структуру линейных полимеров\* как образованную из двух частей, причем одна состоит из свободных сегментов, тепловое движение которых квазинеzáвисимо, а другая представляет собой распределенную по всему объему молекулярно-упорядоченную структуру в виде микроблоков с относительно большими, но конечными временами

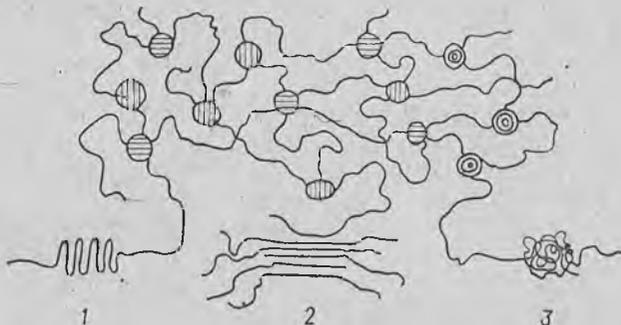


Рис. 1.15. Структура линейного полимера, состоящая из упорядоченных микробластов типа складчатого микроблока (1), мицеллярного блока (2) и глобулярного образования (3).

жизни  $\tau_i$ . Эти представления согласуются с данными по рентгеноструктурному анализу. Электронографическим методом в расплавах некоторых линейных полимеров обнаружены ориентированные микроблоки, внутри которых цепи располагаются параллельно. Поперечные размеры этих микроагрегатов совпадают с данными Бартенева и Кучерского\*\* для размеров микроблоков, участвующих в медленных релаксационных процессах. Это указывает на существование в эластомерах упорядоченных микробластов (микроблоков). Возможны микроблоки трех типов: в виде складчатых, мицеллярных и глобулярных образований (тип 1, 2, 3). Все три типа структур реализуются в различных полимерах: складчатая — в кристаллических полимерах, мицеллярная — в фибриллах и блоксополимерах, глобулярная — в растворах полимеров и в гибкоцепных полимерах<sup>3\*</sup>.

\* Бартенев Г. М., Глухаткина Л. Г. Высокомолекулярное соединение, 1968, т. 10 А, с. 400—404.

\*\* Бартенев Г. М., Кучерский А. М. Высокомолекулярное соединение, 1970, т. 12 А, с. 794—801.

<sup>3\*</sup> Бартенев Г. М., Зеленов Ю. В. Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. Вильнюс. Изд. АН Литовской ССР, 1974, с. 285—297.

Микроблоки надмолекулярной структуры представляют собой структуры, которые постоянно разрушаются в одних местах и образуются в других. Время их жизни при высоких температурах мало по сравнению со временем наблюдения, но значительно больше, чем времени перехода свободных сегментов (не входящих в микроблоки) из одного равновесного положения в другое. Поэтому за достаточно большое время наблюдения структуры расплавов кристаллических полимеров и некристаллических полимеров при высоких температурах воспринимаются в среднем как набор хаотически переплетенных цепей. Следовательно, при определенных условиях опыта, например при изучении термодинамических (равновесных) свойств аморфных полимеров, модель хаотически переплетенных цепей приблизительно верна. Это подтверждается упоминавшимися выше эргодическими принципами, при времени наблюдения  $t \gg \tau_i$ . В плане физической кинетики эта модель, однако, неудовлетворительна.

Упорядоченная часть в эластомерах состоит из совокупности микроблоков, причем цепи и сегменты, входящие в микроблоки, можно назвать «связанными». Неупорядоченная часть состоит из свободных участков цепей и сегментов, участвующих в свободном тепловом движении. В целом упорядоченная и неупорядоченная части связаны друг с другом в единую структуру, так как различные части одних и тех же макромолекул могут находиться как в свободном, так и в связанном состоянии. Кроме того, все макромолекулы сшиты между собой поперечными химическими связями, если рассматривать вулканизованные каучуки или резины. Рассмотренная модель строения линейных полимеров является динамической. Между обеими структурными составляющими наблюдается медленное подвижное равновесие, сдвиг которого происходит при изменении как температуры, так и напряжения.

Рис. 1. 16 представляет собой схему структуры того же каучука, что на рис. 1. 15, в который введен активный наполнитель, образовавший собственные разветвленные суперструктуры [36, с. 3]\*. Как отмечалось, здесь надо рассматривать три подсистемы: наполнитель, «мягкую» составляющую каучука, образованную цепями, достаточно отдаленными от наполнителя, и «жесткую» составляющую, образованную граничными слоями со «структурным дальним действием» [34, гл. VII]. Объемная доля «жесткой» составляющей — того же порядка, что и наполнителя.

Уже из этих упрощенных схем следует большое разнообразие релаксационных процессов, связанных с тепловым движением различных элементов структуры [21, с. 258; 38, с. 374]. Примем, что в полимерах релаксационные процессы состоят из групп быстрой и медленной стадии релаксации, которым соответствуют разные участки релаксационного спектра. С повышением температуры постепенно «размораживается» движение релаксаторов — малых

\* См. также *Рембиндер П. А.* Журн. ВХО им. Менделеева, 1963, № 8, с. 162—170.

кинетических единиц (например, атомных групп в основных цепях и ответвлениях, боковых групп), затем более крупных молекулярных релаксаторов (например, свободных сегментов, не входящих в микроблоки надмолекулярной структуры, различных элементов надмолекулярной организации и дисперсной структуры и т. д.). Аналогичное явление последовательного «включения» все более крупных кинетических единиц характерно и для процесса релаксации напряжения при переходе от малых к большим временам наблюдения. В наполненных эластомерах протекают, кроме того, медленные релаксационные процессы, обусловленные подвижностью суперструктуры, образованной самими частицами активного наполнителя. В сшитых эластомерах регистрируется еще более

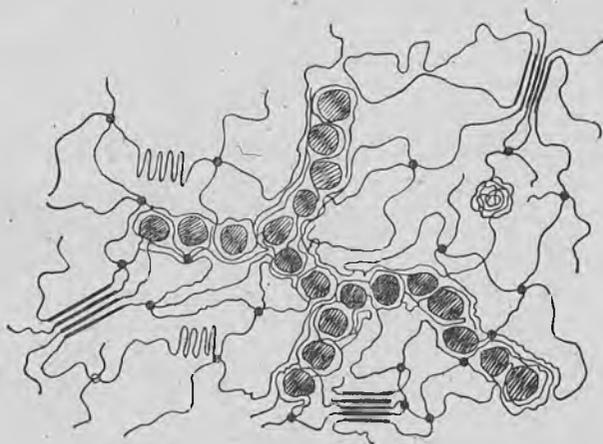


Рис. 1.16. Структура линейного полимера, содержащего активный наполнитель и сшитого химическими поперечными связями (резина).

медленный процесс химической релаксации, связанный с перестройкой пространственной вулканизационной сетки, образованной ковалентными связями\*. Выше (стр. 45) мы считали такую сетку «вечной», однако в действительности и она, при больших напряжениях, может постепенно разрываться в местах слабых связей, которыми обычно являются именно вулканизационные (поперечные) связи. Поэтому становится возможным специфический механохимический процесс [37, с. 238], именуемый *химическим течением* (о возможности его моделирования см. гл. V). Разумеется, с повышением температуры реализация химического течения облегчается; в пределе оно приводит к химическому распаду полимера.

Теперь детализируем само представление о релаксационном спектре. Как мы уже отмечали, тепловое движение элементов структуры (релаксаторов) от самых мелких и подвижных (боковые

\* Зеленов Ю. В. Высокомолекулярные соединения, 1962, т. 4, с. 1486—1494.

и концевые группы в цепях или малые участки цепей и сегменты) до крупных (микроблоки, частицы активного наполнителя и т. д.) происходит либо путем перехода время от времени кинетических единиц из одного равновесного положения в соседнее (мелкие кинетические единицы и сегменты), либо путем распада и образования флуктуационных структур (микроблоки), либо путем отрыва стабильных коллоидных частиц друг от друга и их диффузии (частицы наполнителя, глобулы в расплавах\* и концентрированных растворах полимеров). Скорость указанных процессов зависит от сил взаимодействия между частицами, величины потенциальных барьеров, разделяющих два соседних равновесия, размеров релаксаторов и температуры. Молекулярная подвижность релаксаторов характеризуется двумя временами жизни (см. стр. 71): временем

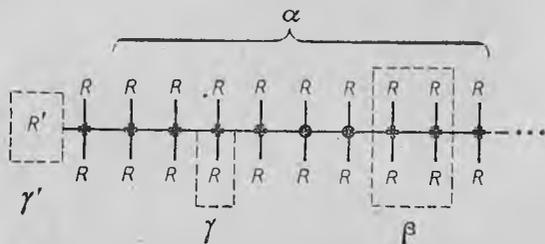


Рис. I. 17. Схематическое изображение элементов структуры полимерной цепи (карбоцепной полимер), участвующих в мелкомасштабных движениях ( $\gamma'$ -,  $\gamma$ -,  $\beta$ -процессах) и проявляющих сегментальную подвижность ( $\alpha$ -процесс).

«оседлой» жизни и собственно временем жизни флуктуационной структуры до ее распада. Макроскопически тепловое движение элементов структуры полимера сказывается на скорости деформации, скорости релаксации напряжения, на изменении статических и динамических модулей упругости при возрастании температуры с течением времени наблюдения или с изменением частоты деформации, а также проявляется в механических потерях при деформации материала.

Подвижность различных элементов структуры полимеров характеризуется временами релаксации в широком диапазоне от  $10^{-10}$  с до  $10^{10}$  с, а соответствующие им релаксационные процессы наблюдаются методами релаксационной спектроскопии, например, при деформации полимеров под действием статических или переменных механических нагрузок или при воздействии электрических и магнитных (гл. VII, VIII) полей, а также в процессах стеклования (гл. II), течения (гл. V), диффузии и т. д.

Если изучаются релаксационные процессы при механических воздействиях, то быстрые процессы, с временами релаксации  $\tau < 1$  с, выявляются динамическими или частотными методами, так

\* При этом под расплавом следует понимать и каучукоподобное состояние (см. § 5).

как период колебания может быть сделан сколь угодно малым, а медленные, с временами релаксации  $\tau > 1$  с, — квазистатическими методами, к которым относятся релаксация напряжения, ползучесть и т. д. Выявление релаксационных процессов полимеров, соответствующих их исходной структуре, обычно проводится в условиях применимости линейной теории вязкоупругости, т. е. при не очень больших деформациях, не вызывающих существенных изменений начальной структуры полимера.

Многообразие релаксационных процессов требует их классификации. Схема классификации процессов на молекулярном уровне представлена на рис. I. 17, а характерный вид реального релаксационного спектра (в более удобных билогарифмических координатах) — на рис. I. 18.

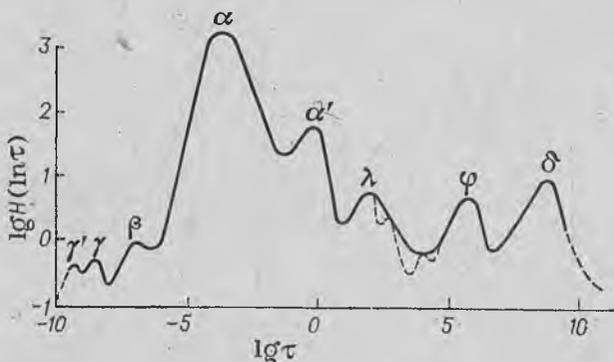


Рис. I. 18. Непрерывный спектр времен релаксации на-  
полненного и сшитого линейного полимера выше тем-  
пературы стеклования.

Для одного сорта кинетических единиц, участвующих в одном релаксационном процессе, релаксация напряжения подчиняется уравнению Максвелла:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\tau) \quad (\text{I. 19})$$

Если этот же сорт кинетических единиц имеет распределение по размерам или по прочности сцепления в различных частях структуры, то релаксационный процесс характеризуется спектром времен релаксации с выделением «главного» времени релаксации, которому соответствует максимум. Если же имеется еще и набор различных по природе кинетических единиц, качественно отличных друг от друга, то наблюдается набор механизмов релаксации, которые на рис. I. 18 представлены набором полос и максимумов.

В рамках линейной теории вязкоупругости релаксация напряжения (при заданной деформации  $\epsilon = \text{const}$ ) выражается уравнением:

$$\sigma = E(t) \epsilon \quad (\text{I. 20})$$

где  $E(t)$  — так называемый *релаксирующий модуль*, который с течением времени  $t$  непрерывно уменьшается:

$$E(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln \tau) \exp(-t/\tau) d \ln \tau \quad (I.21)$$

Здесь  $H(\ln \tau)$  — функция распределения времен релаксации  $\tau$ , заменяющая прежнюю функцию  $q(\tau)$ . Если сделать замену  $H(\ln \tau) = \tau E(\tau)$ , где  $E(\tau)$  — еще одна функция распределения времен релаксации, то получим:

$$E(t) = \int_0^{\infty} E(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau \quad (I.22)$$

Имеются методы расчета [37, с. 125; 38, с. 72]  $H(\ln \tau)$  или  $E(\tau)$  по экспериментальной зависимости модуля  $E(t)$  или напряжения  $\sigma(t)$ , а также по данным измерения динамического модуля

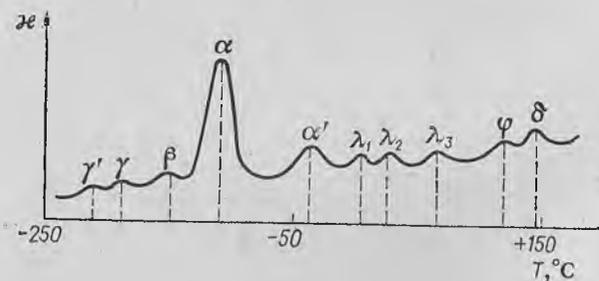


Рис. I.19. Температурная зависимость коэффициента механических потерь  $\chi$  наполненного сшитого винилового полимера.

упругости  $E'(\omega)$  и модуля внутреннего трения  $E''(\omega)$  при периодических деформациях с различными частотами  $\omega = 2\pi\nu$  ( $\omega$  — круговая, а  $\nu$  — линейная частоты). Если  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_n$  — времена релаксации, характеризующие отдельные релаксационные процессы, то максимумам на рис. I.18 соответствуют максимумы механических потерь (рис. I.19). Каждый максимум механических потерь приблизительно соответствует условию  $\nu\tau_i = 1$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), что отражает в резонансном варианте принцип стрелки действия. Если задана частота ( $\nu = \text{const}$ ), то с повышением температуры вначале наименьшее время релаксации снижается настолько, что выполняется условие  $\nu\tau_1 = 1$ , затем это условие наступает для  $\tau_2$  и т. д. Если учесть, что температурная зависимость времени релаксации выражается формулой

$$\tau = B \exp(\mathcal{E}_a/kT) \quad (I.23)$$

где  $B$  — постоянная, зависящая от размеров структурного элемента;  $\mathcal{E}_a$  — энергия активации, равная высоте энергетического барьера, преодолеваемого при переходе кинетической единицы из

одного равновесного положения в другое,  $T$  — абсолютная температура,  $k$  — постоянная Больцмана, то появление максимумов потерь можно прогнозировать.

На рис. I. 18 приведены восемь наиболее характерных релаксационных процессов, которые наблюдаются в наполненных сшитых линейных полимерах (резины). В стеклообразном состоянии обычно наблюдаются процессы  $\gamma'$ ,  $\gamma$  и  $\beta$ . Это группа релаксационных механизмов, связанных с подвижностью боковых привесков макромолекул и отдельных ее участков намного меньших сегментов полимерной цепи.  $\alpha$ -Процесс соответствует стеклованию, связанному с замораживанием сегментальной подвижности в неупорядоченной части каучука;  $\alpha'$ -процесс — потере подвижности сегментов в жесткой части каучука, адсорбированного на активном наполнителе;  $\lambda$ -процесс объединяет группу релаксационных процессов, связанных с подвижностью надмолекулярных структур;  $\varphi$ -процесс соответствует подвижности частиц активного наполнителя и  $\delta$ -процесс — химической релаксации, связанной с подвижностью химических поперечных связей сшитого полимера. Таким образом, три релаксационных процесса  $\alpha'$ ,  $\lambda$  и  $\varphi$  тесным образом связаны с коллоидно-дисперсной структурой полимеров.

Методы релаксационной спектроскопии позволяют получать сведения о ряде конкретных характеристик элементов структуры полимеров. Так, по времени релаксации (их численным значениям при данной температуре) судят о подвижности тех или иных элементов структуры, а из температурной зависимости  $\tau$  и зависимости  $\tau$  от напряжения получают данные об энергии активации релаксационных процессов  $\mathcal{E}_a$ , о величине предэкспоненциального коэффициента  $B$  в формуле (I. 23), а через него — о размерах релаксаторов.

Согласно работе [36, с. 378] связь между эффективным объемом кинетической единицы  $\omega_k$  и коэффициентом  $B$  выражается формулой

$$\omega_k = [B^6 (6kT/\rho)^3]^{1/6} \quad (\text{I. 24})$$

где  $\rho$  — плотность полимера.

Если под  $\tau_i$  для каждого релаксационного механизма понимать времена релаксации, соответствующие максимумам на спектре времен релаксации (см. рис. I. 18), то вычисленные размеры релаксаторов соответствуют наиболее вероятным значениям.

Рассмотрим значения  $\tau$ ,  $\mathcal{E}_a$ ,  $B$ ,  $\omega_k$  для каждого релаксационного механизма (см. рис. I. 18) на примере конкретного линейного полимера — диметилстирольного каучука СКМС-10, а также бутадиен-стирольного сополимера — каучука СКС-30А, наполненных активной сажей и сшитых в процессе серной вулканизации (табл. I. 1).

Быстрые релаксационные процессы, протекающие в неупорядоченной части полимера, характеризуются  $\gamma'$ ,  $\gamma$ -,  $\beta$ - и  $\alpha$ -процессами (их времена релаксации значительно меньше 1 с). Процессы  $\gamma'$ ,  $\gamma$  и  $\beta$  при малых частотах (инфразвуковых) наблюдаются

в стеклообразном состоянии полимера, а при больших (ультразвуковых) иногда даже выше температуры стеклования  $T_c$ . Эти процессы характеризуются энергией активации (25—34 кДж/моль). Вклад их в общий релаксационный процесс невелик. Процесс  $\alpha$ -релаксации связан с движением свободных сегментов и характеризуется более высокой (в 1,5—2 раза) энергией активации, чем мелко-масштабные релаксационные процессы. С понижением температуры подвижность сегментов уменьшается и затем в области стеклования ( $\sim T_c$ ) «замораживается»\*. Эффективный объем кинетических

Таблица 1.1

**Релаксационные характеристики наполненных резин на основе линейного полимера СКМС-10 [в числителе] и линейного сополимера СКС-30А [в знаменателе] с 20% [об.] сажи**

Времена релаксации приведены при 20 °С, энергии активации для областей температур, при которых обычно наблюдаются релаксационные переходы — см. рис. 1.18, стр. 59. При создании величин для СКМС-10 и СКС-30А приведено одно значение.

Релаксационный механизм	Характерное время релаксации $\tau$ , с	Энергия активации $E_a$ , кДж/моль	Коэффициент $B$ , с	Объем кинетической единицы $\phi_K$ , см <sup>3</sup>	Линейные размеры кинетической единицы, нм
$\beta$ -процесс	$\frac{1 \cdot 10^{-7}}{3 \cdot 10^{-7}}$	$\frac{29}{33}$	$5 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-22}$	0,4
$\alpha$ -процесс (стеклование)	$\frac{1,6 \cdot 10^{-4}}{1,3 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{41}{50}$	$5 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-21}$	2—3
$\alpha'$ -процесс	$\frac{0,6}{1,5}$	$\frac{62}{67}$	$5 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-21}$	2—3
$\lambda$ -процессы (надмолекулярные структуры)	$\frac{1,3 \cdot 10^2}{0,6 \cdot 10^2}$	$\frac{50}{54}$	$\frac{1 \cdot 10^{-7}}{1,2 \cdot 10^{-8}}$	$\frac{1 \cdot 10^{-16}}{1,6 \cdot 10^{-17}}$	$\frac{50}{25}$
	$\frac{4,2 \cdot 10^2}{6 \cdot 10^2}$	$\frac{50}{54}$	$\frac{1 \cdot 10^{-6}}{1,2 \cdot 10^{-7}}$	$\frac{1,7 \cdot 10^{-15}}{2,2 \cdot 10^{-16}}$	$\frac{120}{60}$
	$\frac{1,1 \cdot 10^4}{7 \cdot 10^3}$	$\frac{50}{54}$	$\frac{2,5 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-6}}$	$\frac{8 \cdot 10^{-14}}{4 \cdot 10^{-15}}$	$\frac{430}{160}$
$\varphi$ -процесс (коллоидные частицы сажи)	$\frac{7,2 \cdot 10^5}{1,5 \cdot 10^5}$	73	$\frac{1,3 \cdot 10^{-7}}{3 \cdot 10^{-8}}$	$\frac{1,3 \cdot 10^{-16}}{2,8 \cdot 10^{-17}}$	$\frac{50}{30}$
$\delta$ -процесс (химическая релаксация)	$\frac{6 \cdot 10^8}{1,2 \cdot 10^9}$	125	$\frac{1 \cdot 10^{-13}}{1,4 \cdot 10^{-13}}$	$\frac{7 \cdot 10^{-21}}{7,2 \cdot 10^{-21}}$	0,2

\* Это и есть одно из определений стеклования; подробнее см. в следующем параграфе.

единиц  $\alpha$ -процесса для «среднего» эластомера равен  $\sim 10^{-21}$  см<sup>3</sup>, что соответствует размерам сегментов гибкоцепных полимеров, тогда как объем кинетических единиц  $\beta$ -процесса в 5 раз меньше.

Процесс стеклования обусловлен изменением сегментальной подвижности цепей в неупорядоченной части полимера. Следующее из принципа температурно-временной зависимости уравнение Вильямса — Ландела — Ферри [38, с. 251] относится к процессу  $\alpha$ -релаксации и учитывает температурную зависимость энергии активации (см. гл. II и V). Процессу  $\alpha$ -релаксации соответствует самый высокий максимум потерь (см. рис. I. 19).

$\alpha'$ -Процесс наблюдается только в присутствии в полимере активного наполнителя. Для полимеров, указанных в табл. I. 1, время релаксации  $\alpha'$ -процесса при 20°C равно величине порядка 1 с. Отчетливо наблюдается соответствующий максимум механических потерь. Считается, что этот максимум связан с изменением сегментальной подвижности в адсорбционном (граничном) слое полимера, поэтому энергия активации данного процесса выше, чем процесса стеклования.  $\alpha'$ -Процесс происходит без перестройки в целом сажевой структурной пространственной сетки, так как частицы сажи проявляют подвижность при более высоких температурах и больших временах наблюдения.

Медленная стадия релаксации, наблюдаемая в высокоэластическом состоянии, состоит из процесса медленной физической релаксации ( $\lambda$ -процесс),  $\phi$ -процесса и процесса химического течения ( $\delta$ -процесс). Принципиальный интерес представляет обнаруженный нами  $\lambda$ -процесс, так как он связан с подвижностью суперсетки некристаллических полимеров и ее основных элементов.

Процесс  $\phi$ -релаксации наблюдается только в наполненном полимере, и с увеличением содержания активного наполнителя его вклад в общий релаксационный процесс, как и  $\alpha'$ -процесса, возрастает.  $\phi$ -Процесс связан с подвижностью коллоидных частиц наполнителя и в целом с перегруппировкой сетки, образованной частицами активного наполнителя. Относительно высокие значения времени релаксации и энергии активации процесса обусловлены заторможенной подвижностью частиц наполнителя, довольно прочно связанных между собой и с полимером. Размеры релаксаторов этого процесса, рассчитанные из формулы (I. 24), практически совпадают с размерами частиц сажи, найденными методами электронной микроскопии (30—50 нм).

Самый длительный процесс релаксации относится к перестройке вулканизационной пространственной сетки, образованной химическими поперечными связями. Процесс наблюдается как в наполненных, так и ненаполненных полимерах. Энергия активации этого процесса совпадает с известными данными Тобольского [37, с. 228] для химической релаксации вулканизаторов каучуков и для  $\delta$ -максимума механических потерь\*.

\* Бартенев Г. М., Зеленов Ю. В. Высокомолекулярное соединение, 1962, т. 4, с. 66—73.

$\lambda$ -Релаксация — сложный процесс и обычно расщепляется на несколько отдельных релаксационных процессов с одинаковой энергией активации, но различными значениями коэффициента  $B$ . Приведенные на рис. I. 18 и I. 19 схемы показывают, что в действительности в исследуемых полимерах наблюдается три отдельных  $\lambda$ -процесса (хотя для других полимеров их может быть и меньше, и больше). Эта дискретность может быть связана как с существованием разных морфологических типов микроблоков или разной степени их связанности (что отражается на их подвижности как целого), так и с различными временами их жизни как псевдодискретных частей. Необходимо отметить, что максимумы на кривой непрерывного спектра времен релаксации (см. рис. I. 18) практически совпадают с дискретными значениями, приведенными в табл. I. I.

Эти три процесса  $\lambda$ -релаксации характеризуются одной и той же энергией активации, несколько большей, чем для процесса сегментальной релаксации. В то же время значения коэффициентов при расчете их из формулы (I. 23) оказываются значительно больше, чем коэффициент  $B = 5 \cdot 10^{-12}$  с для сегментальной подвижности. Так как энергия активации этих трех процессов имеет одну и ту же величину для одного и того же полимера, можно предположить, что процессы медленной стадии физической релаксации определяются единым механизмом и связаны с одной и той же группой релаксаторов.

Примечательно, что энергия активации вязкого течения исследованных эластомеров совпадает с энергией активации  $\lambda$ -процессов медленной стадии физической релаксации. Например, для сшитого бутадиен-стирольного каучука энергия активации процессов вязкого течения и разрушения в высокоэластическом состоянии и процесса медленной стадии физической релаксации совпадают (54 кДж/моль). По-видимому, механизмы процессов медленной стадии физической релаксации, разрушения и вязкого течения имеют аналогичную природу, связанную с процессом перестройки надмолекулярной организации. Влияние напряжения на скорость вязкого течения связано именно с этой перестройкой и с обратимым разрушением микроблоков, тогда как кинетической единицей процесса вязкого течения является сегмент полимерной цепи (см. сноску на стр. 48). На этом основана наша концепция вязкого течения, изложенная в гл. V.

Как указывалось выше, механизм быстрой стадии физической релаксации эластомеров можно представить себе как процесс, связанный с подвижностью свободных сегментов. За время протекания быстрой стадии (доли секунды) микроблоки не успевают распасться и ведут себя как целое. Перестройка же надмолекулярной структуры в целом происходит медленно под действием теплового движения и напряжения. Для микроблоков, если их считать кинетическими единицами процесса релаксации и вязкого течения, энергия активации должна быть на два-три порядка выше вследствие их громоздкости. Поэтому следует предположить, как

и в случае вязкого течения, что разрушение и образование упорядоченных микроблоков, связанных свободными цепями в единую пространственную структуру, происходит посредством индивидуального отрыва или прилипания сегментов как отдельных кинетических единиц. Связанные таким образом сегменты (сегменты цепей, входящих в микроблоки) сцеплены несколько сильнее свободных, поэтому и энергия активации  $\lambda$ -процессов больше, чем  $\alpha$ -процесса. Ввиду того, что разрушение микроблоков происходит посегментально, значения энергии активации всех трех  $\lambda$ -процессов медленной стадии физической релаксации напряжения относительно малы. Так как энергия активации этих трех процессов в пределах ошибки измерения одинакова, то для микроблоков всех размеров связанные сегменты практически одни и те же. Так как процесс отрыва — прилипания многократный, то время жизни упорядоченных микроблоков велико по сравнению со временем жизни свободных сегментов, а, следовательно, соответствующие времена релаксации значительно больше времени релаксации  $\alpha$ -процесса, хотя энергии активации при этом различаются мало.

Таким образом, медленная стадия физической релаксации «мягкой» компоненты связана с двумя типами кинетических единиц. Один тип — это «связанные» сегменты, которым соответствует небольшая величина энергии активации, другой тип — микроблоки, которым соответствуют большие величины постоянных  $B$ .

Как указывалось выше, энергия активации  $\alpha'$ -релаксации в «твердой» компоненте наполненного полимера больше, чем  $\lambda$ -процесса медленной стадии физической релаксации «мягкой» компоненты. Это можно объяснить тем, что сегменты в «твердой» составляющей каучука вследствие адсорбционного взаимодействия наполнителя (в данном случае сажи) с полимером находятся в более упорядоченном состоянии, чем связанные сегменты, входящие в микроблоки «мягкой» составляющей.

Исходя из представлений о ближнем порядке и «кинетической памяти», можно предполагать, что в не слишком перегретых расплавах линейных кристаллизующихся полимеров минимальные линейные размеры ориентированных агрегатов равны 5 нм, что соответствует наименьшему объему микроблоков  $1,3 \cdot 10^{-19}$  см<sup>3</sup>. Несомненно, размеры аналогичных микроблоков в высокоэластическом состоянии должны быть больше, чем при более высоких температурах в расплавах полимеров.

Время жизни надмолекулярных структур в эластомерах было измерено\*. Результаты опытов поясняются кривыми, приведенными на рис. 1. 20. Предполагалось, что при разных температурах у линейного полимера в высокоэластическом состоянии формируется надмолекулярная флуктуационная структура различной степени развитости. Если образец выдержать длительное время (месяцы) при низкой температуре  $T < T_0$ , а затем быстро

\* Баргенов Г. М., Глухаткина Л. Г. Высокомолекулярное соединение, 1970, т. 12 Б, с. 185—187; 1972, т. 14 А, с. 1333—1338; Механика полимеров, 1969, № 6, с. 970—974.

повысить температуру до  $T = T_0$  (для эластомеров, например, можно взять  $T_0 = 30^\circ\text{C}$ ), то его физические свойства с течением времени медленно изменяются, достигая равновесного значения (кривая 1). Этот факт может быть объяснен только изменением структуры с течением времени. Если же образец выдержать при высокой температуре  $T > T_0$ , а затем быстро понизить температуру до  $T = T_0$ , то зафиксируется высокотемпературная структура полимера, которая характеризуется большой начальной скоростью ползучести  $\dot{\epsilon}_B$

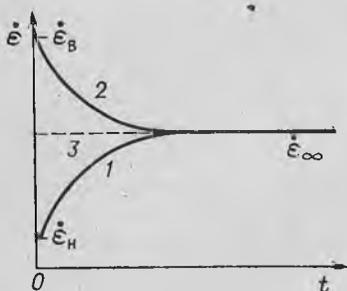


Рис. 1.20. Типичные зависимости скорости ползучести  $\dot{\epsilon}$  (на начальной стадии процесса) эластомера в высокоэластическом состоянии при некоторой температуре  $T_0$  от времени выдержки образцов  $t$  при этой температуре:

1 — для образца с низкотемпературной структурой (начальная скорость ползучести  $\dot{\epsilon}_H$ ); 2 — для образца с высокотемпературной структурой (начальная скорость ползучести  $\dot{\epsilon}_B$ ); 3 — образец со структурой, стабилизированной при  $T_0$  ( $\dot{\epsilon}_\infty$  — скорость установившейся ползучести).

по сравнению с образцом с низкотемпературной структурой  $\dot{\epsilon}_H$ . Соответствующая кривая изменения скорости ползучести (кривая 2) свидетельствует о том, что структура образца постепенно приближается к равновесной, соответствующей температуре  $T_0$ , и соответственно к скорости ползучести  $\dot{\epsilon}_\infty$ , соответствующей стабилизированной структуре при  $T = T_0$  (кривая 3). По кривым 1 и 2 и соответствующим уравнениям

$$\dot{\epsilon} = (\dot{\epsilon}_H - \dot{\epsilon}_\infty) \exp(-t/\tau) + \dot{\epsilon}_\infty \quad (\text{кривая 1})$$

$$\dot{\epsilon} = (\dot{\epsilon}_B - \dot{\epsilon}_\infty) \exp(-t/\tau) + \dot{\epsilon}_\infty \quad (\text{кривая 2})$$

можно определить  $\tau$ , которое имеет смысл времени структурной релаксации полимера и характеризует время жизни флуктуационных упорядоченных структур. Для полярных каучуков  $\tau = 10^5$  с, для неполярных  $\tau = 10^4$  с (при  $20^\circ\text{C}$ ), что согласуется с данными релаксационной спектроскопии для самого медленного  $\lambda$ -процесса.

Размеры микроблоков надмолекулярных структур, приведенные в табл. I.1, подтверждаются опытами, в которых для линейных полимеров метилстирольного каучука СКМС-30 и бутадие-стирольного каучука СКН-26 были исследованы диаграммы растяжения с заданными скоростями деформации (см. табл. I.2). При температурах ниже  $T_c$  (т. е. в области стеклообразного состояния) кривые деформации характеризуются наличием предела вынужденной эластичности  $\sigma_B$ , что будет рассмотрено в гл. II. Процесс вынужденной эластичности связан с тем, что время молекулярной релаксации  $\tau$ , характеризующее подвижность свободных сегментов и близкое по величине (но несколько большее) к среднему конформационному времени  $\tau_k$  [уравнение (I.23)], снижается при больших напряжениях (порядка  $10^7$ — $10^8$  Па) настолько, что сегменты становятся подвижными и высокоэластическая деформация возможна,

Уравнение для  $\tau$ , предложенное Александровым \*, имеет следующий вид

$$\tau = A \exp [(\mathcal{E}_a - \omega_k \sigma) / kT] \quad (I. 25)$$

где  $\mathcal{E}_a$  — энергия активации;  $\omega_k$  — объем кинетической единицы. Бартенев и Кучерский (см. сноску на стр. 55) обнаружили новый релаксационный процесс при деформации растяжения в области температур выше  $T_c$ . Установлено, что имеется некоторое критическое напряжение  $\sigma_{кр}$  (порядка  $10^4$ — $10^5$  Па), при котором модуль высокоэластичности уменьшается скачком. Процесс аналогичен вынужденноэластической деформации, но имеет особенности.

Анализ обоих релаксационных процессов при сопоставлении уравнения (I. 25) с экспериментальными данными привел к результатам, представленным в табл. I. 2. Как видно, ниже  $T_c$  предэкспоненциальный коэффициент  $A$  практически совпадает с коэффициентом  $B$  (табл. I. 1) для сегментальной подвижности в  $\alpha$ -процессе. То же самое можно сказать и об объеме кинетической единицы.

Таблица I. 2

**Значения постоянных, характеризующих релаксационные процессы эластомеров ниже и выше температуры стеклования  $T_c$**

Полимер	Ниже $T_c$			Выше $T_c$		
	$A, c$	$\omega_k, cm^3$	энергия активации $\mathcal{E}_a$ , кДж/моль	$A, c$	$\omega_k, cm^3$	энергия активации $\mathcal{E}_a$ , кДж/моль
СКМС-30 ( $T_c = -48^\circ C$ )	$10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-21}$	56	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$0,55 \cdot 10^{-18}$	51
СКН-26 ( $T_c = -32^\circ C$ )	$10^{-12}$	$2,7 \cdot 10^{-21}$	60	$2 \cdot 10^{-9}$	$0,6 \cdot 10^{-18}$	59

Выше  $T_c$  предэкспоненциальный коэффициент  $B$  велик по сравнению с сегментальным  $B = 5 \cdot 10^{-12}$  с, что свидетельствует о больших размерах кинетических единиц, участвующих в релаксационном процессе выше  $T_c$ . Объем кинетической единицы  $\omega_k$  также значителен (на три порядка величины больше объема сегмента). Таким образом, второй процесс связан с подвижностью более крупных, чем сегменты, образований, которые есть не что иное, как микроблоки упорядоченной структуры.

Итак, совокупность релаксационных методов приводит к результатам, которые подтверждают существование флуктуационных микроблоков в некристаллических полимерах, позволяют оценить их размеры и время жизни, а также наблюдать их подвижность при изменении температуры, напряжения и времени наблюдения.

\* Александров А. П. Труды I и II Конференций по высокомолекулярным соединениям. 1945, Изд-во АН СССР, с. 49—55.

## § 5. ФИЗИЧЕСКИЕ (РЕЛАКСАЦИОННЫЕ) СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Из предыдущего материала становятся вполне понятны причины, по которым полимеры могут находиться в четырех основных физических состояниях — *кристаллическом* и трех некристаллических, к которым относятся *стеклообразное*, *высокоэластическое* и *вязкотекучее*. При этом следует помнить, что так называемые кристаллические полимеры в действительности кристалло-аморфны, т. е. никогда полностью не закристаллизованы и содержат часть некристаллической фазы.

С каждым из физических состояний связан определенный комплекс физических свойств, и каждому состоянию соответствует своя область технического и технологического применения. Физические состояния и границы их существования изучают многими структурными методами, но чаще всего их определяют по изменениям механических свойств полимеров, которые очень чувствительны к структурным изменениям и релаксационным переходам.

Среди механических свойств полимеров как конструкционных материалов важнейшей инженерной характеристикой является *деформируемость*. По деформируемости, или податливости, полимеров в широком интервале температур чаще всего оценивают основные технологические и экс-

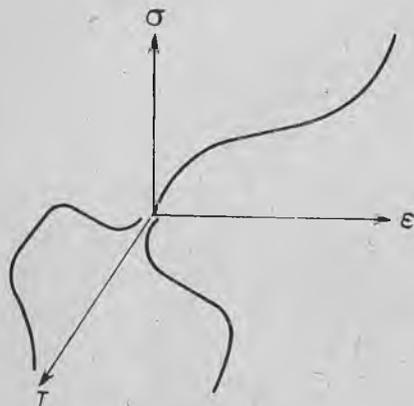


Рис. 1.21. Принципиальная схема, поясняющая смысл термомеханического метода.

плуатационные свойства полимерных материалов. Величину деформируемости определяют *термомеханическим методом* по кривым деформация — температура, предложенным Александровым и Лазуркиным\* для периодических и Каргиным и Соголовкой [19, с. 88] для квазистатических деформаций. В настоящее время этот метод получил широкое распространение.

Смысл термомеханического метода становится понятным при рассмотрении рис. 1.21. Плоскости  $\sigma$ — $\varepsilon$  соответствуют классические кривые напряжение — растяжение. Плоскость  $\varepsilon$ — $T$  соответствует стандартному термомеханическому режиму, когда при постоянной нагрузке следят за изменением деформации с ростом температуры (в соответствии с принципами, изложенными во Введении, скорость роста температуры  $dT/dt$  может играть при этом большую роль). Наконец, плоскость  $\sigma$ — $T$  соответствует изометрическому варианту термомеханического метода, когда всплеск внут-

\* Александров А. П., Лазуркин Ю. С. ЖТФ, 1939, т. 9, с. 1249—1266.

ренных напряжений связан с переходом в каучукоподобное состояние, а последующее падение — с началом течения.

На рис. 1.22 приведены три типа обычных термомеханических кривых  $\epsilon - T$ . Они получены при нагревании с заданной скоростью нагруженного образца полимера. Действующая нагрузка должна быть заданной (напряжение  $\sigma = \text{const}$ ) и малой по величине, чтобы механические воздействия на полимер не приводили к изменению его структуры. Обычно термомеханические кривые получают при деформации одноосного сжатия, растяжения или сдвига.

При низких температурах все полимеры деформируются так же, как и обычные твердые упругие тела. Если линейный полимер

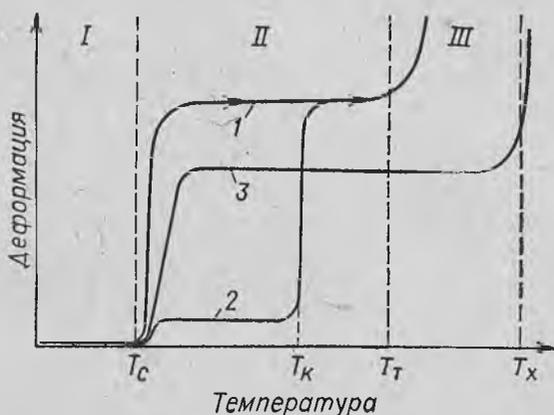


Рис. 1.22. Типичные термомеханические кривые некристаллического линейного (1), кристаллического (2) и макросетчатого (3) полимеров.

*I, II, III* — зоны, соответственно, стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего состояний;  $T_c$  — температура стеклования;  $T_k$  — кристаллизации;  $T_t$  — начала вязкого течения;  $T_x$  — начала химического разложения.

не кристаллизуется, то деформация с температурой изменяется по кривой типа *I*. Выше температуры стеклования  $T_c$  наблюдается высокоэластическая деформация (высокоэластическое плато), а затем выше температуры текучести  $T_t$  начинается вязкое течение с накоплением необратимой деформации. Кривая *I* свидетельствует о том, что полимер может находиться в трех состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Каждому состоянию соответствует свой тип деформации. В стеклообразном состоянии (малые напряжения) наблюдается только упругая деформация  $\epsilon_{упр}$  с высоким модулем упругости ( $E = 20 \cdot 10^8 - 50 \cdot 10^9$  Па). Такая деформация связана с изменением средних межатомных и межмолекулярных расстояний в полимере, а также с деформацией валентных углов макромолекул. При переходе через температуру стеклования к этой деформации добавляется обратимая высокоэластическая составляющая  $\epsilon_{вэл}$ , которая превосходит упругую составляющую в тысячи раз и характеризуется

модулем высокоэластичности  $E_{вэл}$  ( $10^5$ — $10^6$  Па). Выше температуры текучести наблюдается еще одна составляющая деформация — вязкая  $\epsilon_{вязк}$ , которая приводит к постепенному накоплению остаточной деформации. В общем случае деформация полимера состоит из трех слагаемых:  $\epsilon = \epsilon_{упр} + \epsilon_{вэл} + \epsilon_{вязк}$ , которые играют различную роль при низких и высоких температурах.

Если линейный полимер находится в кристаллическом состоянии, то ниже температуры плавления — кристаллизации  $T_k$  он находится в твердом состоянии, но обладает различной жесткостью ниже и выше температуры стеклования  $T_g$  (кривая типа 2). Это связано с тем, что аморфная часть полимера в силу принципа автономности элементов суперсетки (см. § 3) также может находиться в разных релаксационных состояниях. Однако наличие кристаллической фазы смещает границы релаксационных состояний и вообще существенно изменяет структуру аморфных участков по сравнению со «свободной» аморфной фазой. В тех случаях, когда полимер слабо закристаллизован, то выше  $T_g$  он деформируется практически как некристаллический полимер. Типичный пример — обычные марки поливинилхлорида.

При температуре  $T_k$  кристаллическая часть полимера плавится и термомеханическая кривая почти скачкообразно достигает высокоэластического плато кривой 1, характерной для некристаллического полимера.

Наконец, если некристаллический полимер является макросетчатым, то он характеризуется термомеханической кривой типа 3. Узлы сетки препятствуют относительному перемещению полимерных цепей. Поэтому при высоких температурах вязкого течения не наступает и полимер «не замечает» температуры текучести  $T_t$ . Температурная область высокой эластичности расширяется и ее верхней границей становится граница химического разложения полимера. Такими деформационными свойствами обладают, в частности, макросетчатые полимерные материалы типа резин. Эти материалы необычны по сочетанию ряда свойств. Они способны восстанавливать свою форму после разгрузки, как и упругие твердые тела, но по многим другим свойствам близки к жидкостям и газам. Так, низкомолекулярные жидкости и резины по структуре — некристаллические тела. Их коэффициенты теплового расширения и сжимаемости близки между собой, но намного больше (на порядок-два), чем у твердых тел. Коэффициенты объемного термического расширения равны  $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  для газов,  $3 \div 6 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  для металлов, но для жидкостей и резин они занимают промежуточное положение и практически совпадают между собой или близки ( $3 \div 6 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ). Коэффициенты сжимаемости равны  $10^{-5} \text{ Па}^{-1}$  для воздуха при давлении  $9,81 \cdot 10^4 \text{ Па}$  (1 атм),  $10^{-11} \text{ Па}^{-1}$  для металлов, а для жидкостей и резин они близки и на два порядка величины отличаются от металлов ( $10^{-9} \text{ Па}^{-1}$ ). Резины, как и жидкости, подчиняются закону Паскаля.

Природа высокоэластической деформации резин отличается от природы деформации твердых тел, но аналогична молекулярно-

кинетической (энтропийной) природе упругости газов. Например, равновесное напряжение в деформированной резине, как и давление сжатого газа, при заданном объеме пропорционально абсолютной температуре. Такое сочетание в полимерах физических свойств трех агрегатных состояний является уникальным.

Твердые полимеры обладают другой важной особенностью в отличие от обычных твердых тел. Они при больших напряжениях подвергаются так называемому *холодному течению*, или *вынужденноэластической деформации*, что приводит к ориентированному состоянию полимеров. Все химические волокна и пленки находятся в этом состоянии и обладают ярко выраженной анизотропией структуры и физических, особенно прочностных и деформационных свойств [17, гл. IV].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой главе приведены необходимые сведения о полимерах, а также разъяснены основные принципы релаксационной спектроскопии, являющейся главным экспериментальным методом физической кинетики полимеров и помогающей в решении ряда специальных структурно-аналитических проблем.

Подвести итоги этого предварительного рассмотрения можно следующим образом.

I. В соответствии с общими принципами статистической термодинамики мы придерживаемся комплексного (многоступенчатого) подхода к структуре полимеров как набору постепенно усложняющихся подсистем, обладающих ограниченной автономностью. Особенность этого подхода — существование на одной из ступеней выделенной подсистемы, каковой является *макромолекула*. Свойства макромолекул, которые могут быть описаны в рамках термодинамики и статистики малых систем, вместе с тем дают право трактовать полимерное состояние как особую форму конденсации вещества, которая на макроскопическом уровне приводит к нарушению привычных представлений об агрегатных состояниях и к необычным физическим (в частности, механическим) свойствам. Все эти свойства уже «закодированы» в структуре выделенной подсистемы, но передаются через все ступени иерархии, т. е. через все уровни структурной (надмолекулярной) организации полимеров.

II. Этот многоступенчатый структурный подход лишен смысла, если пользоваться им в отрыве от основных принципов физической кинетики. Само понятие структуры — как явствует из фундаментального определения статистической суммы — обязательно требует включения факторов, зависящих от времени. Непосредственной структурно-кинетической характеристикой является *подвижность*; при более детальном анализе выясняется, что на всех уровнях структурной организации надо характеризовать системы и подсистемы *двумя временами жизни*: временем «оседлой» жизни

(т. е. собственно подвижностью) и собственно временем жизни конкретного структурного элемента. Подвижность высших подсистем в значительной мере определяется временем жизни образующих их структурных элементов, или низших подсистем.

Поэтому классификация полимерных структур и их описание требует по меньшей мере двойного усреднения: в пространстве и во времени, что вполне соответствует эргодическим принципам статистической физики. Лишь при соблюдении этого условия удастся найти подход к расшифровке НМО — *надмолекулярной организации* некристаллических полимеров (где нет дискретных структур) и корреляциям НМО с физическими свойствами. Само понятие дискретности структурного элемента становится физически однозначным лишь после того, как принимается во внимание фактор времени: дискретный при кратком наблюдении структурный элемент, если он флуктуационного происхождения, должен разматься при длительном наблюдении.

III. Введение времени жизни структурных элементов позволяет использовать в качестве структурно-кинетической характеристики *релаксационный спектр*. Он отражает реальное существование в полимерах иерархии, или спектра структур; нужно только помнить при этом о двойном усреднении, когда мы хотим описывать системы в статистических терминах. Релаксационный спектр в этом смысле ничем не отличается от привычных — колебательных, вращательных или иных — спектров, знакомых читателю по курсам молекулярной или атомной физики. Как и эти спектры, релаксационный спектр может быть непрерывным, полосатым или (чаще) линейчатым; с полосами или их максимумами связаны определенные моды движения, или материальные *релаксаторы* — те же структурные элементы с двумя временами жизни. На высоких уровнях структурной организации, ввиду двойного усреднения, целесообразно давать определенные наименования этим релаксаторам или структурным единицам; термин «микроблоки» достаточно полно характеризует эти единицы как флуктуационные структуры, образованные несколькими (иногда многими) макромолекулами.

Термокинетический, или релаксационно-термодинамический, подход может быть введен *a priori*, как это было сделано во Введении, но может быть представлен и как следствие концепции релаксационных спектров и стрелки действия. В зависимости от скорости воздействия на систему, при одном и том же изменении внешних параметров (размеров, температуры, давления и т. д.), система приходит к разным конечным состояниям, которые, однако, могут оказаться и эквивалентными. В интересных нас случаях, когда изменения состояния не связаны с фазовыми переходами, это означает просто, что лишь часть релаксаторов успела отреагировать на внешнее воздействие.

Рассмотренный подход, однако, в действительности гораздо шире, так как несвоевременное «включение» релаксаторов может оказать решающее влияние и на фазовые превращения.

IV. Релаксационный спектр с несколькими стрелками действия и с учетом температурной зависимости собственных частот или времени жизни релаксаторов позволяет сразу ввести в рассмотрение принцип температурно-временной эквивалентности, который, в свою очередь, наиболее наглядно иллюстрирует природу релаксационных состояний полимеров. Понимание реальности трех физических (релаксационных) состояний, которые не являются ни фазовыми, ни агрегатными, дает ключ к пониманию практически всех механических, электрических и магнитных свойств полимеров, а значит, и к управлению ими. (Напомним, что стрелка действия была введена без конкретизации природы силового поля, в которое помещена система). В действительности можно говорить вообще обо всех физических свойствах, включая и те, которые связаны с фазовыми равновесиями и переходами [15, с. 176—270; 22].

Наиболее четко проявляются релаксационные состояния и переходы между ними в некристаллизующихся полимерах. Роль межмолекулярных взаимодействий при этом сводится к фону — порой очень существенному (в неорганических полимерах), но не меняющему сути дела. В первом приближении этот фон можно проанализировать в рамках обычной термодинамики и кинетики, не выходя за рамки конфигурационных и конформационных составляющих термодинамических потенциалов и энергий активации.

V. Как указывалось с самого начала, одной из целей гл. I была «отбраковка» материала. По причинам, ясным из предисловий, Введения и п. IV Заключения, ясно, что в дальнейшем необходимо сосредоточить внимание на некристаллизующихся гибкоцепных полимерах со слабыми взаимодействиями. В этом случае многие задачи без всякой потери общности могут решаться в одномолекулярном приближении. С осложнениями, когда релаксационные (или кинетические) факторы «вмешиваются» в фазовые переходы или равновесия, мы встретимся лишь в гл. V и VI.

Кроме того, нестатистические структурные элементы, которые нельзя называть микроблоками ввиду их термодинамической стабильности и вполне определенной морфологии, будут встречаться в гл. VI—VII, но главным образом уже как объект структурно-релаксационного анализа методами релаксационной спектроскопии.

## СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ И СТЕКЛОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ

### § 1. ПРИРОДА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Согласно общепринятой терминологии, физические тела могут существовать в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Эти состояния можно характеризовать деформационными свойствами: твердые тела сопротивляются любым видам деформации и их форме и объему присуща высокая устойчивость; жидкие — не обладают устойчивостью формы (это и есть текучесть), но сохраняют устойчивость объема (положительная или отрицательная сжимаемость их относительно мала); наконец, газы не обладают устойчивостью ни формы, ни объема.

В скрытом виде характер агрегации молекул или атомов присутствует в этих определениях, а в явном виде вводится через плотность. При переходе от жидкого к газообразному состоянию плотность скачкообразно меняется на несколько порядков\*, но при плавлении — классическом переходе от твердого к жидкому агрегатному состоянию — плотность почти не меняется, а иногда даже немного возрастает (вода). Следовательно, понятия плотности недостаточно, чтобы объяснить различие между твердыми и жидкими телами.

Современная теория определяет жидкости, твердые тела [18] и газы с позиций изменения характера теплового движения, которое, в свою очередь, связано с изменением структуры. Структура, определяемая в самом широком смысле слова как взаимное расположение и взаимосвязь основных элементов системы (в данном случае — атомов или молекул), количественно характеризуется степенью порядка и плотностью упаковки этих элементов. Названные характеристики и подвижность, или интенсивность теплового движения, взаимосвязаны и лишь рассматриваемые одновременно позволяют судить о механических свойствах системы.

Если «убрать» тепловое движение и сохранить только порядок и плотность упаковки, мы приходим к определению так называемого «фазового состояния», основывающемуся на чисто структурном описании фазы с использованием понятий ближнего и дальнего порядка (см., например, [18]). С этих позиций твердые тела — это обязательно кристаллические тела, характеризующиеся дальним

\* Рассматривается обычная ситуация вдали от критической температуры.

порядком, для жидкостей характерно наличие ближнего порядка при отсутствии дальнего, а для газа — отсутствие всякого порядка.

В действительности все эти границы довольно зыбки: в жидкостях могут существовать элементы дальнего порядка, причем не в виде гетерофазных флуктуаций вблизи температуры кристаллизации, а в виде жидкокристаллических устойчивых доменов, и, по-видимому, нечто схожее можно обнаружить в некоторых газах.

Гибридный термин «фазово-агрегатное состояние», с помощью которого часто пытаются установить более или менее однозначные корреляции между структурой и механическими свойствами, крайне неудобен, так как при этом структура рассматривается в отрыве от ее подвижности. А мы уже имели возможность убедиться, когда ввели стрелку действия, что в пределах одного фазового состояния система, в зависимости от скорости воздействия на нее, может проявить механические свойства, характерные для другого фазового состояния. Так, при мгновенном сжатии даже разреженный газ может проявить «жидкоподобие», т. е. оказать сильное сопротивление сжатию, а жидкость может проявить при ударе по ней хрупкость, характерную для твердого агрегатного состояния (стр. 52). Если бы удалось провести мгновенный, как фотографирование при выстреле, рентгеноструктурный анализ в опыте с ломающейся водой, то оказалось бы, что это все-таки вода, а не лед, так как дальнего порядка в осколках воды не возникло. Таким образом, в рассматриваемом классическом опыте вода, будучи в жидком фазовом состоянии, проявила механические свойства кристаллического твердого тела.

Из изложенного можно сделать следующие выводы:

механические свойства реальных физических тел зависят не только от их фазового или агрегатного состояния, но и от кинетических факторов, что наглядно изображается с помощью релаксационного спектра и стрелки действия;

стеклообразное состояние можно определить как твердое состояние, лишенное кристаллической структуры [39, с. 5; 40, с. 7].

В этом плане принципиальных различий между полимерами и низкомолекулярными телами нет. Но прежде чем вернуться к полимерам, рассмотрим, могут ли низкомолекулярные тела, сохраняя «жидкостную» структуру, проявлять твердообразные свойства в обычных, а не экстремальных (мгновенный удар типа выстрела) условиях.

Для этого напомним наиболее характерные черты кинетики кристаллизации любых веществ. В непосредственной близости от равновесной температуры плавления  $T_0^{пл}$  скорость кристаллизации  $I$  мала (рис. II. 1, *a*). По мере увеличения степени переохлаждения  $\Delta T = T_0^{пл} - T_{расплава}$  скорость эта возрастает, но не беспредельно, так как одновременно увеличивается по экспоненциальному закону вязкость, и переупаковка молекул или атомов в упорядоченное состояние (соответствующее кристаллической решетке) требует

преодоления все большего активационного барьера самодиффузии  $\Delta \mathcal{E}_a$ , зависящего от вязкости [18]. С уменьшением температуры (т. е. увеличением  $\Delta T$ ) может возникнуть ситуация, когда  $\Delta \mathcal{E}_a$  станет больше разности энергий Гиббса  $\Delta G$  переохлажденного расплава и соответствующей этой же температуре кристаллической фазы (рис. II.1, б). При этом кристаллизация прекратится, и расплав так и окажется замороженным в аморфном, т. е. «жидком» фазовом состоянии.

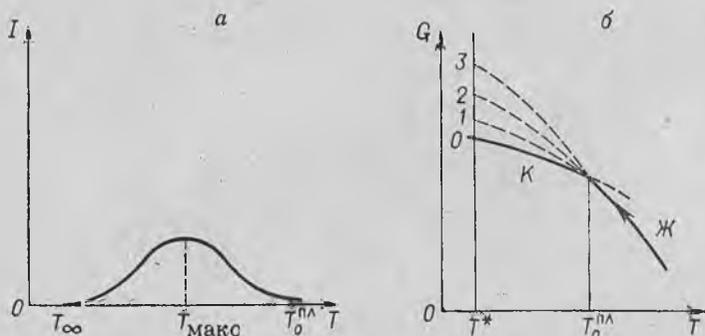


Рис. II.1. Кинетические и термодинамические условия, определяющие возможность перехода кристаллизующихся веществ в стеклообразное состояние:

*а*—зависимость скорости кристаллизации  $I$  от степени переохлаждения  $T_0^{пл} - T = \Delta T$ .  $T_0^{пл}$ —равновесная температура плавления;  $T_{\text{макс}}$ —температура максимальной скорости кристаллизации; для полимеров она обычно примерно равна  $0,83 T_0^{пл}$  (температура—в градусах Кельвина);  $T_{\infty}$ —температура, при которой кристаллизация становится кинетически невозможной.

*б*—схема стеклования на диаграмме энергия Гиббса—температура (ср. рис. 4 Введения). Индексом «0» помечен равновесный вариант; К—«равновесная» линия кристаллического состояния; Ж—«равновесная» линия жидкого состояния.

Рис. II.1, б поучителен и в том плане, что на нем можно показать, как действуют в описываемых условиях термокинетические факторы (ср. Введение, рис. 4, а). Реализация аморфного состояния при температуре  $T_{\infty}$ , когда скорость кристаллизации становится равной нулю, зависит от скорости, с какой был осуществлен перевод системы от  $T_0^{пл}$  к  $T_{\infty}$ . В твердом полностью аморфном, т. е. полностью стеклообразном состоянии эта система окажется, если время перехода будет меньше периода индукции кристаллизации при температуре максимальной скорости кристаллизации  $T_{\text{макс}}$ .

В принципе все вещества могут быть получены в стеклообразном состоянии, даже благородные газы, исключая гелий. Как мы только что показали, склонность к стеклообразованию определяется лишь величиной кинетических констант кристаллизации и ско-

ростью охлаждения. Тернбулл и Коэн\* предложили в качестве критерия для оценки склонности того или иного вещества к стеклообразованию величину приведенной термодинамической температуры кристаллизации  $\Theta_k = kT_k/h$ , где  $k$  — постоянная Больцмана;  $T_k$  — равновесная температура кристаллизации в градусах Кельвина;  $h$  — теплота испарения, отнесенная к молекуле или кинетической единице (характеризует прочность связей в веществе). Для вещества данного молекулярного типа приведенная температура кристаллизации  $\Theta_k$  тем меньше, чем больше склонность вещества к стеклообразованию. При этом приведенная температура стеклования  $\Theta_c = kT_c/h$  для всех веществ практически одинакова.

Поскольку с увеличением размеров молекул или степени нерегулярности их структуры убывает  $T_k$ , а при переходе к полимерам возрастает  $h$ , критерий Тернбулла и Коэна может использоваться для приблизительных оценок; в случае же полимеров он становится довольно надежным.

Благоприятные для стеклования условия в низкомолекулярных системах реально достигаются довольно редко из-за высоких скоростей кристаллизации, приводящих к практической недостижимости  $T_\infty$ . Однако чем больше становятся размеры (или меньше регулярность) молекул и чем существенней вклад специфических взаимодействий между ними в активационный барьер самодиффузии  $\Delta\mathcal{E}_a$  (например, ассоциации из-за водородных связей), тем вероятнее, что системе удастся застекловаться.

Типичные представители низкомолекулярных веществ, которые легко стеклуются, — это простые сахара.

Мы пришли таким образом к другому определению стеклообразного состояния как состояния переохлажденного расплава, который из-за огромной вязкости приобретает присущую твердым телам устойчивость формы.

Если передвинуть стрелку действия по оси времен релаксации и температур в сторону больших  $\tau$  и, соответственно, меньших температур, поскольку  $\tau = B \exp(U/kT)$ , то тело, сохраняя «жидкую структуру», станет твердым уже в обычных, а не в исключительных условиях. Помня об этом, мы можем определить стеклование как процесс затвердевания вещества без изменения геометрической структуры отправного состояния, а стеклообразное состояние — как состояние, имеющее геометрическую структуру жидкости и механические свойства твердого тела.

Рассмотренные выше кинетические осложнения стеклования могут возникнуть и в случае полимеров, если они способны кристаллизоваться. Более того, часто они оказываются непреодолимыми и получить, например, полиэтилен или изотактический полипропилен в полностью стеклообразном состоянии не удастся ни при каких режимах переохлаждения.

\* Turnbull D., Cohen M. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1164—1169.

Не будем касаться этих осложнений, ограничившись одним замечанием. При нагревании застеклованного кристаллизующегося полимера от  $T < T_{\infty}$  до  $T > T_0$  мы снова вынуждены пройти «опасную» область вблизи  $T_{пл}$ . В этой области, если не соблюсти условий скорости повышения температуры, может начаться кристаллизация, именуемая (не вполне удачно) «расстекловыванием». В случае неорганических стекол (от их технологии и пошел указанный жаргонный термин) это «расстекловывание» приводит к так называемым кристаллизационным катастрофам, когда возникающие в результате очень медленной кристаллизации внутренние напряжения вызывают «взрыв» изделия, часто с превращением его в мелкую пыль.

В случае органических некристаллизующихся полимеров обратный стеклованию процесс (по физической сущности представляющий собой другой, чисто релаксационный вариант «расстекловывания») принято именовать *размягчением*. Обычно размягчение связано с переходом в высокоэластическое, но иногда и прямо в вязкотекучее состояние.

Основными кинетическими единицами в полимерах являются сегменты. Они не только достаточно велики, но и движения их скоррелированы. Это относится и к движению смежных сегментов разных цепей. Эти обстоятельства вместе со связанностью мономерных звеньев в ковалентные цепочки делают полимеры особо подверженными стеклованию.

Вернемся теперь к графическому изображению релаксационных состояний и релаксационных переходов, происходящих в пределах одного — жидкого — фазового состояния (рис. II.2). Для этого воспользуемся рис. I.14, но дорисуем на плоскости  $q(\tau) - T$  «температурный спектр», эквивалентный  $q(\tau)$ . Напомним, что при подобном изображении релаксационного спектра система в зависимости от силы и энергии, связанных с воздействием, показываемым стрелкой действия, слева от стрелки действия даст неупругий, а справа — упругий отклик. Если спектр рис. II.2 относится к одной какой-то полимерной системе (впрочем, приводимые соображения частично применимы даже при анализе сдвигового воздействия на кристаллы — см. [19]), то стрелке 1 будет соответствовать твердоподобное (вплоть до хрупкого) поведение, которое связано со стеклообразными свойствами, стрелке 2 — высокоэластическое, а стрелке 3 — вязкое поведение (т. е. необратимое течение). Опыты такого рода с неорганическими и органическими стеклами хорошо известны еще со времен работы Лазуркина и Александрова [39, с. 181].

Выберем теперь некоторую фиксированную частоту  $\nu^*$ , которой соответствует время  $\tau^*$ , выражаемое через температуру формулой (I.18). Принцип температурно-временной эквивалентности означает замену функции  $q(\tau)$  на аналогичную по смыслу функцию  $q(T)$ , характеризующую температуры «включения» определенных групп релаксаторов. «Включение» соответствующих релаксаторов при заданной температуре происходит при условии  $\nu^* \tau_i = 1$  (см.



Из сказанного ясно, что выбор другой характеристической скорости или частоты воздействия *должен* сместить температурные «точки»  $T_c$  и  $T_T$  — в сторону меньших температур при увеличении  $t^*$  и обратно.

При наличии реальных (химических) сеток или суперсеток — за счет кристаллических областей или активного наполнителя — границы областей *I*, *II*, *III*, разумеется, смещаются, а ширина их меняется. Стрелка  $Z'$  может теперь приобрести вполне реальный смысл, характеризуя разрушение суперсеток (в частном случае это будет плавление кристаллитов) или переход к химическому течению. Читатель без труда представит себе соответствующий рассматриваемой ситуации вариант с исчезновением  $T_T$  и появлением новой характеристической температуры, условно обозначенной  $T_{х.п}$  и соответствующей появлению текучести из-за плавления или разрушения сетки.

Еще раз укажем, что аморфный полимер во всех трех областях, в частности, в области каучукоподобной эластичности *II*, надлежит рассматривать как расплав. Это существенно, ибо ряд в принципе кристаллизующихся полимеров (например, полиэтилен-терефталат) можно быстрым переохлаждением перевести в стеклообразное и вполне аморфное состояние. Правда, при этом в области *II* (именно из-за релаксационного «расстекловывания») возникает сегментальная подвижность, а она, в свою очередь, может способствовать кристаллизации. Расплав вновь появится в этом случае при  $T_{х.п}$ . Что касается агрегатных состояний, или степени твердоподобия, то, как уже указывалось, их не удастся трактовать однозначно, как для простых веществ. Впрочем, различие это в значительной мере кажущееся, если мы ограничиваемся таким механическим свойством, как податливость; тогда перемещающая стрелку действия, можно нивелировать разницу между этими состояниями; напротив, если рассматривать обратимость деформаций, специфика полимеров, особенно состояния каучукоподобной эластичности, станет бесспорной. Эта бесспорность лишь подчеркивается тем обстоятельством, связанным с зыбкостью границ (особенно для  $T_T$ ), что расплавы выше  $T_T$  и даже достаточно разбавленные растворы гибкоцепных полимеров при очень быстрых воздействиях проявляют не только твердоподобие, но и высокоэластичность при вполне умеренных частотах (см. гл. V).

Именно поэтому, рассматривая механические свойства полимеров, целесообразно вместо фазово-агрегатных состояний говорить о деформационных состояниях; как уже упоминалось, это эквивалент термина «релаксационные состояния». Стеклообразное состояние относится как раз к категории деформационных.

## § 2. РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ПРОЦЕССОВ СТЕКЛОВАНИЯ

В § 1 были даны эквивалентные определения стеклообразного состояния с позиций структуры и подвижности. Условия возникновения стеклообразного состояния или проявления стекло-

образных свойств (это уже не эквивалентные понятия! — см. рис. II. 2) — это усиление межмолекулярного взаимодействия и, на уровне единичных цепей, подавление свободы внутримолекулярного вращения.

Теперь от определения стеклообразного состояния следует перейти к рассмотрению процессов, в результате которых оно достигается. Семантическая неэквивалентность понятий «возникновение» и «проявление» стеклообразного состояния отражает изображенную на рис. II. 2 и связанную с принципом ТВЭ реальную физическую разницу зондирования релаксационных состояний при перемещении по температурной шкале и упругих или неупругих откликов системы при перемещении стрелки действия по частотной или временной шкале.

В отечественной литературе укоренилось подразделение типов стеклования на два: *структурное*, связанное с переходом из высокоэластического или вязкотекучего в стеклообразное состояние, и *механическое*, связанное с превращением неупругого отклика системы в упругий в результате увеличения скорости [40, гл. I; 41, с. 147—153] воздействия на нее. Дидактически объединение под одним словом «стеклование» столь разных вещей, как процесс, развивающийся в статических условиях, и отклик системы, переменный в динамических условиях, вряд ли можно считать удачным. Но так как термины «структурное стеклование» и «механическое стеклование» вошли в научный обиход, следует уточнить их.

Видов структурного стеклования несколько, но термин «структурное стеклование» применяют лишь в двух случаях: когда причиной стеклования является понижение температуры (это показано на рис. II. 2) или повышение давления. Постепенное понижение температуры или повышение давления сопровождается, разумеется, изменением структуры, в первую очередь — уменьшением свободного объема системы. Одновременно постепенно увеличивается межмолекулярное взаимодействие (по экспоненциальному закону возрастает плотность энергии когезии) и затормаживается вращение звеньев вокруг валентных связей. По достижении некоторой температуры или давления без изменения структуры при температуре или давлении перехода (в отличие от фазовых переходов) сегментальное движение полностью выключается, и система утрачивает все моды теплового движения, связанные с проявлениями высокоэластичности.

Таким образом, структурное стеклование, согласно этому каноническому определению, представляет собой статический процесс перехода от жидкого (для низкомолекулярных жидкостей) или структурно-жидкого (для полимеров) состояния к структурно-твердому, протекающий при понижении температуры или повышении давления и завершающийся фиксацией структуры и твердоподобных свойств при температуре или давлении стеклования ( $T_c$  или  $p_c$ ); при этом структура в узком диапазоне стеклования  $\Delta T_c$  или  $\Delta p_c$  практически не меняется, а подвижность практически исчезает.

По этому определению структурное стеклование характеризуется неизменностью химического состава, основных термодинамических и конфигурационных характеристик системы (включая конформации цепей).

Однако стеклообразное состояние может быть достигнуто и в результате процессов других типов, в которых перечисленные характеристики меняются как в ходе процесса, так и в узком диапазоне собственно стеклования.

I. Многие твердые полимеры в растворенном или набухшем состоянии находятся, соответственно, в вязкотекучем или высокоэластическом релаксационных состояниях. Постепенным испарением растворителя можно свести подвижность сегментов на нет, т. е. реализовать еще один вариант стеклования, которое, строго говоря, тоже является структурным. Однако, в отличие от предыдущего варианта, здесь меняется состав (поскольку речь шла о термодинамике, — химические потенциалы двух компонентов системы), и стеклование достигается благодаря полному или неполному исчезновению одного из компонентов двухкомпонентной системы. Можно поэтому говорить здесь о «концентрации стеклования», т. е. концентрации, при которой система приобретает свойства полимерного стекла. Часто застеклованным при этом оказывается раствор, и не обязательно очень высокой концентрации.

II. При вулканизации под действием любых факторов меняется химическая структура системы — появляются поперечные связи между цепями и полимер постепенно превращается сначала (при малых степенях вулканизации) в макросетчатый, а потом в микросетчатый. При этом происходит нарастающая иммобилизация сегментов, приводящая в области «перехода» от макро- к микросетчатой структуре, к полной потере сегментальной подвижности (возобновлена она теперь может быть лишь в результате обратной химической реакции разрушения поперечных связей). Но это, согласно основному определению, снова означает переход в стеклообразное состояние. Наиболее известный пример — превращение каучука в эскапон или эбонит.

III. Сложнее третий вариант структурного стеклования, который связан с непрерывным изменением конформаций цепей при растяжении, или ориентации (см. гл. V и VI). Растянутые цепи, если сохраняется растягивающая сила (за счет внешнего поля или внутреннего — при кристаллизации), обладают пониженным «конформационным набором», т. е. пониженной конформационной энтропией, а активационные барьеры торможения внутреннего вращения возрастают. Естественно, эти цепи становятся и термодинамически, и кинетически как бы более жесткими, что равносильно смещению релаксационного спектра в целом в сторону более высоких температур и больших времен релаксации [19, с. 124].

Таким образом, с позиций семантики устоявшийся термин «структурное стеклование» неточен и даже парадоксален, ибо в

него вкладывается смысл: стеклование, происходящее с сохранением структуры.

Соответственно, три только что рассмотренных варианта стеклования, вызываемые реальными изменениями структуры, не принято именовать структурным стеклованием.

В следующем параграфе будет рассмотрено лишь структурное стеклование в каноническом смысле слова, т. е. стеклование, обусловленное понижением температуры (или, хотя это и не вполне эквивалентно, — повышением давления).

Если структурное стеклование, при всех сделанных оговорках, представляет собой процесс, то механическое стеклование — это лишь изменение отклика системы на переменную нагрузку при увеличении частоты нагрузки. Наглядно механическое стеклование можно представить себе как псевдопроцесс «затвердевания» эластомера при постепенном и неограниченном увеличении частоты воздействия [40, гл. I; 41, с. 147—153].

Этому определению соответствует на правой части рис. II.2 миграция стрелки действия от больших к малым  $\tau$ . Опыт со стрельбой по воде — типичнейший пример механического стеклования. Добиться этого же эффекта в полимерах, по понятным причинам, можно при гораздо меньших скоростях воздействия.

Механическое стеклование при периодическом нагружении полимера будет также рассмотрено в этой главе.

### § 3. СТРУКТУРНОЕ СТЕКЛОВАНИЕ

Сущность процесса структурного стеклования заключается в следующем. С понижением температуры структура полимера непрерывно и постепенно изменяется вследствие процессов перегруппировки кинетических единиц (сегментов), приводящих к изменению ближнего и дальнего флуктуационного порядка, т. е. надмолекулярной организации аморфного полимера. Скорость перегруппировок с понижением температуры уменьшается, вследствие чего при некоторой температуре, называемой температурой стеклования  $T_c$ , структура полимера фиксируется. Отсюда следует, что в данном образце застеклованного полимера структура примерно та же, что у незастеклованного полимера в области стеклования.

Жидкость можно застекловать не только понижением температуры, но и повышением давления, когда стеклование происходит из-за уменьшения подвижности частиц вследствие возрастания межмолекулярного взаимодействия и уменьшения свободного объема.

Для теории структурного стеклования фундаментальным понятием является скорость молекулярных перегруппировок, т. е. молекулярные релаксационные процессы, определяющие быстроту перестройки структуры в жидкостях или системах с жидкой структурой, к которым относятся незакристаллизованные полимеры или расплавы полимеров. Квазинезависимыми структурными единицами, участвующими в перегруппировках, являются кинетические

единицы (атомы, молекулы в низкомолекулярных, сегменты макромолекул — в высокомолекулярных соединениях).

Так как молекулярная перегруппировка представляет собой активационный процесс, то время молекулярной релаксации, отнесенное к одной кинетической единице, выражается уравнением

$$\tau = \tau_0 \exp(\mathcal{E}_a/kT) \quad (\text{II. 1})$$

где  $\mathcal{E}_a$  — энергия активации перегруппировок, вызванная наличием энергетических структурных барьеров, зависящих от температуры и давления;  $\tau_0$  — период колебания кинетической единицы около положения равновесия (для полимеров  $\tau_0 \approx 10^{-12}$  с);  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура.

Эта энергия активации эквивалентна рассмотренной выше энергии активации самодиффузии, с помощью которой было описано переохлаждение обычных жидкостей (см. § 1).

Температурная зависимость энергии активации сегментальной подвижности выражается кривой 1 (рис. II.3), которая соответствует уравнению (см., например, [6, с. 23])

$$\mathcal{E}_a = \mathcal{E}_{a\infty} \frac{T}{(T - T_0)} \quad (\text{II. 2})$$

где  $T_0$  — температура, лежащая ниже температуры

Рис II.3. Температурная зависимость энергии активации сегментальной подвижности полимера:

1 — энергия активации в структурно-жидком состоянии полимера (соответствует равновесной структуре); 2 — энергия активации в стеклообразном состоянии.

структурного стеклования  $T_c$  примерно на  $50^\circ$  (физический смысл температуры  $T_0$  будет рассмотрен ниже);  $\mathcal{E}_{a\infty}$  — постоянная, имеющая смысл энергии активации при  $T \rightarrow \infty$ . Подстановка этого уравнения в формулу (II.1) приводит к известному уравнению Вильямса — Ландела — Ферри [38, с. 251], представляющему собой наиболее удобную эмпирическую форму записи принципа ТВЭ. Таким образом, энергия активации возрастает с понижением температуры слабо в области повышенных температур ( $T > T_c$ ) и сильно в области низких температур ( $T < T_c$ ), что по-прежнему (ср. § 1) отражает температурную зависимость вязкости. Энергия активации возрастает и с увеличением давления, но с повышением давления время релаксации  $\tau$  возрастает только за счет увеличения энтальпии активации, так как температура считается заданной. С понижением температуры  $\tau$  возрастает не только благодаря увеличению энергии активации, но и непосредственно за счет уменьшения температуры. Поэтому только отношение  $\mathcal{E}_a/kT$  однозначно характеризует скорость процессов релаксации.

Кривая 1 (рис. II.3) соответствует равновесным состояниям структуры полимера, достигаемым при достаточно медленном изменении температуры. При заданной конечной скорости охлаждения  $q$ , от которой зависит температура стеклования  $T_c$ , в стеклообразном состоянии структура «заморожена» и не меняется при дальнейшем охлаждении. Поэтому и энергия активации не должна изменяться, если пренебречь тепловым расширением и сжимаемостью полимерного стекла. С учетом же этих слабых эффектов в пределах их линейных зависимостей от  $p$  и  $T$  считается, что энергия активации в стеклах является линейной функцией температуры и давления.

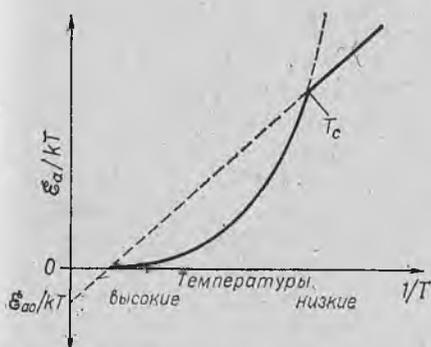


Рис. II.4. Температурная зависимость  $\mathcal{E}_a/kT$  при постоянном давлении.

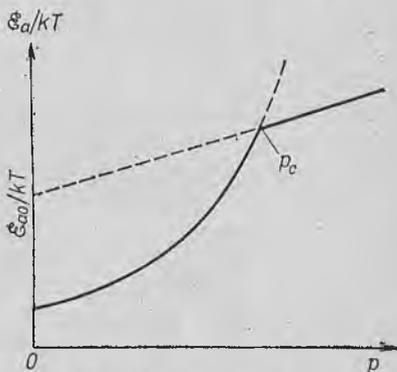


Рис. II.5. Зависимость  $\mathcal{E}_a/kT$  от давления  $p$  при постоянной температуре.

При постоянном давлении, например атмосферном (кривая 2):

$$\mathcal{E}_a = \mathcal{E}_{a0} - aT \quad (\text{II.3})$$

Изменение величины  $\mathcal{E}_a/kT$  выше и ниже температуры стеклования  $T_c$  при заданном давлении или выше и ниже давления стеклования  $p_c$  при заданной температуре видно из рис. II.4 (в процессе охлаждения при скорости  $q = |dT/dt|$ ) и из рис. II.5 (в процессе повышения давления при заданной скорости возрастания давления).

Приведенные выше рассуждения соответствуют релаксационной теории структурного стеклования, впервые предложенной Кобеко [39, с. 176]. Эта теория учитывает, однако, изменение структуры жидкости только в пределах ближнего порядка и поэтому не объясняет всех особенностей процессов стеклования в полимерах. Например, в полимерах выше  $T_c$  с изменением температуры, кроме изменения структуры на уровне ближнего порядка, идут процессы структурообразования, например процессы формирования флуктуационных надмолекулярных структур, процессы обратимого и необратимого структурирования и т. д. Это приводит к более сильной температурной зависимости физических свойств в области стеклования.

Развитие концепции Кобеко в теоретическом плане дано в работах Волькенштейна и Птицына\*, Кувшинского и Сидоровича\*\*. Волькенштейн и Птицын дали математическую трактовку идеям Кобеко для простейшей модели жидкости. Авторы ограничились моделью, в которой каждая кинетическая единица может принимать только два энергетических состояния (основное и возбужденное) и характеризоваться одним временем релаксации (вместо набора энергетических состояний и соответственно спектра времен релаксации для реальной жидкости). Возбужденное состояние в принятой модели можно представить как разрыв между кинетическими единицами при образовании «дырки» в жидкости.

При упрощающих предположениях можно прийти к следующему основному соотношению при температуре стеклования  $T_c$ :

$$q\tau = C \quad (\text{II. 4})$$

Это соотношение, впервые предложенное Бартневым [40, с. 21], служит математическим определением температуры стеклования, где  $q$  — абсолютное значение скорости охлаждения;  $C$  — постоянная, равная, по Волькенштейну и Птицыну,  $kT_c^2/\mathcal{E}_a(T_c)$ ;  $\mathcal{E}_a(T_c)$  — энергия активации при температуре стеклования. Постоянная  $C$  примерно равна  $20^\circ\text{C}$  для неорганических и  $10^\circ\text{C}$  для органических стекол. Читатель без особого труда разберется в физическом смысле константы  $C$ , обратившись к критерию Тернбулла — Коэна<sup>3\*</sup> и соотношениям термокинетики. Если скорость нагревания  $\omega$  та же, что и скорость охлаждения, т. е.  $\omega = q$ , то температура размягчения  $T_p$  равна  $T_c$  и границы областей стеклования и размягчения совпадают.

Некоторые исследователи считают, что процесс стеклования полимеров и неорганических стекол объясняется главным образом процессами структурирования физической природы, например в результате образования полярных узлов молекулярной сетки при понижении температуры. Вероятнее всего, процесс образования в линейных полимерах физических поперечных связей флукуационной природы является не главным, а сопутствующим процессом, приводящим к дополнительной потере сегментальной подвижности при понижении температуры. Например, бутадие-нитрильные сополимеры содержат в цепи боковые полярные нитрильные группы CN, которые способны образовывать поперечные «физические» связи между макромолекулами. Замечено, что чем больше концентрация в сополимере нитрильных групп, тем раньше происходит стеклование при охлаждении. Это явление не противоречит релаксационной теории стеклования, которая допускает, что низкомолекулярная жидкость, расплав полимера или эластомер изменяют структуру при понижении температуры. Структура,

\* Волькенштейн М. В., Птицын О. Б. ЖТФ, 1956, т. 26, с. 2204—1222.

\*\* Кувшинский Е. В., Сидорович А. В. ФТТ, 1962, т. 4, с. 3403—3408; Зав. лаб., 1959, т. 25, с. 1124—1126.

<sup>3\*</sup> Turnbull D., Cohen M. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1164—1169.

достигнутая при температуре стеклования, фиксируется и далее при охлаждении уже не меняется.

Структурное стеклование обнаруживается по изменению температурного хода «статических» физических свойств вещества (теплового расширения, теплоемкости, удельного объема и т. п.) в отсутствие частотных и других механических воздействий. Но прежде всего оно обнаруживается по возникновению твердости, регистрируемой любыми методами.

Все физические свойства [39, с. 173; 40, с. 23] при стекловании изменяются с температурой по кривым двух типов (рис. II.6) в зависимости от того, положительным или отрицательным температурным коэффициентом характеризуется исследуемая величина. Температурные зависимости типа I дают различные функции состояния, которые в дальнейшем будут обозначаться  $Z$ . Это могут быть объем  $V$ , внутренняя энергия  $U$ , энтропия  $S$ , энтальпия  $H$  и др. Зависимости типа II характерны для кинетических или динамических характеристик, например для скорости ультразвука  $c$ , модулей сдвига  $G$  и Юнга  $E$ , логарифмов вязкости  $\lg \eta$  и электрического сопротивления  $\lg \rho$ .

Если во всех экспериментах применяется один и тот же режим охлаждения (непрерывный или с остановками), то положение области стеклования на температурной шкале для всех свойств совпадает и не зависит от частоты механических или ультразвуковых колебаний. Вообще механические, электрические и другие виды силовых воздействий из-за самой природы структурного стеклования не влияют на  $T_c$ , если эти внешние воздействия достаточно малы. При оценке многих механических воздействий, например при измерении модулей упругости, необходимо считаться с тем, что только малые напряжения и деформации практически не влияют на структуру полимеров и, следовательно, на температуру стеклования.

Температурные зависимости функций состояния (см. рис. II.6) дают излом, а, следовательно, их температурные коэффициенты (коэффициент объемного расширения, теплоемкость и др.) дают скачок при переходе через температуру стеклования (рис. II.7), что послужило поводом к отождествлению процесса стеклования с переходом второго рода.

Хотя стеклование характеризуется тем, что при  $T_c$  стеклообразное и структурно-жидкое состояния тождественны и различаются лишь при удалении в обе стороны от температуры перехода, что является одним из свойств перехода второго рода, однако

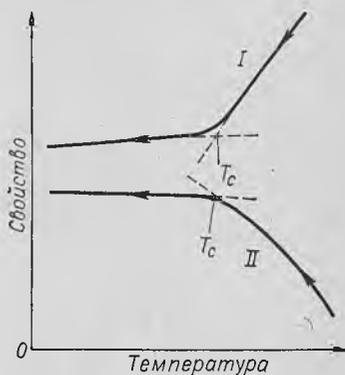


Рис. II.6. Два типа температурных зависимостей физических свойств полимеров при переходе из стеклообразного в структурно-жидкое состояние.

стеклование имеет ряд характерных черт, несовместимых со свойствами фазовых переходов (снижение температуры стеклования при уменьшении скорости охлаждения и возрастание ее при увеличении скорости охлаждения, а не снижение, как в процессах переохлаждения при фазовых переходах; различия в температурных зависимостях физических свойств при скоростях нагревания больших и меньших той скорости охлаждения, при которой было получено стекло; противоположные знаки скачков теплоемкости при стекловании и переходах второго рода).

Кроме того, при стекловании ни при каких условиях не наблюдаются поверхности раздела стеклообразной и жидкой фаз. Однако при переходах второго рода также границ между фазами нет. Поэтому более надежным критерием является отсутствие выраженных сингулярностей, указывающих на изменение порядка выше и ниже  $T_c$ . А это означает, что стеклование происходит в пределах одного фазового состояния, характеризуемого именно ближним порядком. Для доказательства этого можно было бы привлечь наиболее строгие критерии групп симметрии [23, гл. I], что читателям предлагается проделать самостоятельно.

Таким образом, стеклообразное состояние является неким «замороженным», кинетически стабильным, но термодинамически неравновесным состоянием, а не новой фазой, отличной от жидкой. Наблюдаемые температурные кривые различных температурных ко-

Рис. II.7. Изменение температурного коэффициента  $dZ/dT$  в процессе стеклования при заданной скорости охлаждения  $q$  (кривая 1) и в процессе размягчения при нагревании полимера с той же скоростью  $\omega = q$  (кривая 1) и со скоростью большей, чем при охлаждении  $\omega > q$  (кривая 2).

эффициентов (рис. II.7) вполне объяснимы с молекулярно-кинетической точки зрения [39, с. 27; 40, с. 24; 42, с. 69—73]. Так, в стеклообразном состоянии поглощаемая при повышении температуры теплота идет только на увеличение интенсивности колебаний частиц, и теплоемкость определяется колебательными степенями свободы. В структурно-жидком состоянии, к которому относятся и высокоэластическое, и вязкотекучее деформационные состояния, при нагревании затрачивается добавочная теплота, идущая на увеличение внутренней энергии при переходе от низкотемпературной плотной к высокотемпературной рыхлой структуре. Вследствие этого теплоемкость полимерного стекла меньше теплоемкости полимера в структурно-жидком состоянии. Поэтому на температурной кривой теплоемкости при переходе от жидкости к стеклу наблюдается падение теплоемкости (кривая 1, рис. II.7). Тепловое расширение стекла в твердом состоянии происходит только за счет увеличения ангармоничности колебаний. Но в структурно-жидком состоянии объем при нагревании дополнительно уве-

личивается за счет перестройки структуры, характеризующейся все менее и менее плотным расположением частиц. Поэтому коэффициенты объемного и линейного расширения у вещества в структурно-жидком состоянии больше, чем в стеклообразном (примерно в 3 раза).

Учитывая изложенные соображения, большинство авторов считает стеклообразное состояние неравновесным. С этим термином, однако, следует обращаться осторожно. Конечно, если рассматриваемое вещество способно кристаллизоваться и приведено в стеклообразное состояние быстрым переохлаждением (см. стр. 76), можно с полным основанием говорить о неравновесном, но кинетически стабильном замороженном состоянии со структурой жидкости (наличие только ближнего порядка). Однако большинство стéклующихся полимеров — это те полимеры, которые вообще не способны кристаллизоваться.

Поэтому к вопросу о равновесности уместно подходить с иных позиций. Если проанализировать обычную диаграмму энергия Гиббса — температура (см. рис. II. 1, б) вдоль линии, соответствующей жидкой фазе, в равновесном — в терминах термокинетики — варианте, т. е. при очень медленном изменении температуры, каждой точке на линии  $G - T$  в жидкой области должна соответствовать своя равновесная структура, определяемая как уровнем ближнего порядка (мерой которого может служить и величина свободного объема), так и подвижностью кинетических элементов — в данном случае атомов или молекул (мерой которой может служить вязкость или связанный с ней через энергию активации коэффициент самодиффузии).

Даже в стеклующихся низкомолекулярных жидкостях заморозить структуру (т. е. зафиксировать степень порядка, сведя до минимума молекулярное движение) выше  $T_c$  не представляется возможным именно из-за малой вязкости. С позиций термокинетики это означает пренебрежимость поправкой  $\delta\Delta G_i$  (см. Введение, стр. 14—16). Совершенно иначе обстоит дело в полимерных системах, где поправка  $\delta\Delta G_i$  велика, и можно начать быстрое замораживание от любой температуры выше  $T_c$ .

Таким путем удается зафиксировать посредством застекловывания разные равновесные состояния расплава (которые, напомним, могут соответствовать как собственно расплаву, так и высокоэластическому состоянию), различающиеся степенью порядка, или свободным объемом.

При постепенном повышении температуры некристаллизующегося стекла происходит нечто аналогичное внезапной кристаллизации при отжиге застеклованных кристаллизующихся полимеров типа полиэтилентерефталата. Вязкость убывает по экспоненциальному закону, и системе все легче вернуться к равновесному (для температуры опыта) состоянию, энергия Гиббса которого отлична от энергии Гиббса того состояния, с которого началось замораживание. Эта разность энергий Гиббса и выделяется в виде *теплоты*

стеклования, которая проявляется как экстремум теплоемкости, внешне напоминая скачок теплоемкости при  $\lambda$ -переходах (т. е. переходах второго рода). Однако этот скачок носит типично релаксационный характер и не содержит характерного для фазовых  $\lambda$ -переходов разрыва.

Как уже отмечалось, чем медленнее ведется охлаждение, тем ближе «равновесная» структура к той, которая была при  $T_c$ ; соответственно, тем меньше теплота стеклования или тем меньше максимум теплоемкости.

В определенной мере рассматриваемые факторы затрагивают и ширину диапазона стеклования или размягчения. В силу только что изложенных причин диапазон, в пределах которого происходит выделение или поглощение теплоты стеклования, именуется *аномальным интервалом*. Такой термин обусловлен тем, что с этим интервалом связаны не только эндо- или экзотермические эффекты, легко регистрируемые на термограммах, но и аномалии кинетических макроскопических параметров, например той же вязкости. При размягчении стекла вязкость в аномальном интервале, вместо того чтобы падать с повышением температуры, поначалу увеличивается до «равновесного» (для данной температуры) значения, а потом уже экспоненциально убывает, что весьма напоминает «множественные пики плавления» при отжиге застеклованных частично кристаллизующихся полимеров (сначала степень кристалличности растет, затем начинается собственно плавление).

У того же стекла, отожженного при температуре ниже аномального интервала и затем нагретого до той же температуры в аномальном интервале, вязкость, в противоположность предыдущему случаю, сразу начинает уменьшаться, стремясь к тому же равновесному значению. Это и является свидетельством того, что каждой температуре жидкости соответствует определенная равновесная структура.

В работах многих иностранных исследователей структурное стеклование рассматривается, тем не менее, как фазовый переход второго рода. Такой прямолинейный подход в силу изложенного следует признать неверным. Однако необходимо обратить внимание на работы Гиббса и ДиМарцио\*, которые считали, что  $T_c$  некоторым образом связана с истинным равновесным переходом второго рода при температуре  $T_0$ , лежащей ниже  $T_c$  на  $51,6^\circ\text{C}$  [в соответствии с формулой (II.2) при  $T_0$  энергия активации становится бесконечно большой, как предполагается, вследствие исчезновения свободного объема]. В этих работах под  $T_c$  понимается стандартная («релаксационная») температура стеклования  $T_c^{\text{ст}}$  (см. ниже). При больших скоростях охлаждения  $T_c > T_c^{\text{ст}}$ , т. е. возрастает, а не снижается в соответствии с природой фазовых переходов. Поэтому в подходе Гиббса и ДиМарцио остается много невыясненного.

\* Gibbs J. H., DiMarzio E. A. J. Chem. Phys., 1958, v. 28, p. 373, 807; J. Polymer Sci., 1959, v. 40, p. 121—127.

Что касается изложенной релаксационной концепции, рационально объясняющей видимость перехода второго рода при его действительном отсутствии, то она позволяет с удобством использовать изменение физических свойств при стекловании для прямого измерения  $T_c$ . При этом принято считать, что температура структурного стеклования есть температура, при которой физические свойства вещества изменяются в аномальном интервале наиболее резко. На кривых свойство — температура (см. рис. II. 6)  $T_c$  приблизительно соответствует точке перелома. На кривых температурных коэффициентов (см. рис. II. 7), образующих в области стеклования перегиб, температура стеклования соответствует точке перегиба. При таком определении температура стеклования  $T_c$  в принципе не зависит от чувствительности прибора и точности измерения физических свойств. Часто  $T_c$  определяется как точка пересечения экстраполированных зависимостей, наблюдаемых вне области стеклования (см. рис. II. 6). Предпочтение отдается тем свойствам, температурные зависимости которых в структурно-жидком и стеклообразном состоянии мало отличаются от линейных. В связи с этим наиболее распространенным методом определения температуры структурного стеклования (или размягчения) является метод теплового линейного расширения. Температура стеклования (размягчения) определяется пересечением прямолинейных участков кривой расширения (рис. II. 8).

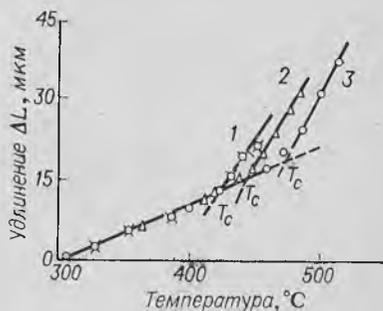


Рис. II. 8. Кривые теплового линейного расширения неорганического стекла при различных скоростях нагревания:

1—0,2; 2—5; 3—32 °C/мин. Образец длиной 1 см,  $\Delta L$  — удлинение при нагревании от 300 °C.

Как уже отмечалось, температура стеклования  $T_c$  зависит от скорости охлаждения  $q$ , а температура размягчения  $T_p$  — от скорости нагревания  $w$ . При изменении этих скоростей в 10 раз температура перехода смещается у полимеров на 10—15 °C. Это следует из термокинетических принципов, а наглядно может быть показано с помощью той же стрелки действия (см. рис. II. 2), где под действием теперь надо понимать тепловой импульс.

Зависимость температуры перехода  $T_c$  или  $T_p$  от скорости охлаждения  $q$  или нагревания  $w$  можно вывести из формулы для времен релаксации (II. 1) и основного уравнения стеклования (II. 4):

$$1/T_c = C_1 - C_2 \lg q \quad (\text{II. 5})$$

где  $C_1/C_2 = \lg \frac{C}{\tau_0} = 13$ ;  $C_2 = 2,3R/\mathcal{E}_a(T_c)$ ;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $\mathcal{E}_a(T_c)$  — энергия активации в кДж/моль при температуре стеклования (кривая 1, рис. II. 3);  $q$  — в °C/с.

Для температуры размягчения

$$1/T_p = C_1 - C_2 \lg w \quad (\text{II. 6})$$

где  $C_1/C_2 = \lg \frac{C}{\tau_0} + \frac{a}{2,3R} \approx 33$ ;  $C_2 = 2,3R/\mathcal{E}_{a0}$ ;  $\mathcal{E}_{a0}$  — «нулевая» энергия активации в стеклообразном состоянии (см. рис. II. 3);  $w$  — в  $^\circ\text{C}/\text{с}$ .

Постоянные в уравнении (II. 5) зависят от температуры стеклования через  $\mathcal{E}_a(T_c)$ , тогда как постоянные в уравнении (II. 6) не зависят от температуры размягчения  $T_p$ . Соответственно, зависимость в координатах  $1/T_p$  от  $\lg w$  будет выражаться прямой линией точно, а зависимость  $1/T_c$  от  $\lg q$  — лишь приближенно в небольшом диапазоне изменения скоростей охлаждения.

Если скорость нагревания выражена в  $^\circ\text{C}/\text{с}$ , то  $C_2 = 0,03 C_1$ , для всех стекол. Поэтому уравнение (II. 6) можно упростить:

$$1/T_w = C_1 (1 - 0,03 \lg w) \quad (\text{II. 6a})$$

Практически ценность этого уравнения состоит в том, что в него входит только одна постоянная, зависящая от природы и структуры стекла. Ее легко можно найти измерением температуры размягчения при одной скорости нагревания, в частности при обычно применяемой в дилатометрии скорости нагревания  $3^\circ\text{C}/\text{мин}$  ( $0,05^\circ\text{C}/\text{с}$ ).

Для всех веществ в качестве стандартной температуры стеклования  $T_c^{\text{ст}}$  или размягчения  $T_p^{\text{ст}}$  введена та температура, при которой время релаксации  $\tau = 10^2$  с. Температура размягчения, определяемая дилатометрически при скорости нагревания  $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ , близка к стандартной (меньше на несколько градусов).

Между температурой стеклования (размягчения) и энергией активации существует однозначная связь. Действительно, чем больше силы взаимодействия, тем более прочно закреплены на своих местах кинетические единицы, тем менее вероятны их переходы от одного равновесного положения в другое и тем больше время релаксации. При заданном режиме охлаждения (нагревания) температурам стеклования (размягчения) различных полимеров соответствует одно и то же время релаксации  $\tau = \text{const}$ .

Тогда, согласно формуле (II. 1), получим, что отношение  $\mathcal{E}_a/kT_c$  (или  $\mathcal{E}_a/kT_p$ ) должно быть постоянной величиной для всех веществ. Следовательно, веществам с высокой температурой стеклования должна соответствовать большая энергия активации. Учитывая, что время релаксации при  $T_c^{\text{ст}}$  и  $T_p^{\text{ст}}$  равно  $10^2$  с и что  $\tau_0 = 10^{-12}$  с, из формулы (II. 1) получим:  $\mathcal{E}_a = CT_c^{\text{ст}}$  или  $\mathcal{E}_a = CT_p^{\text{ст}}$ , где  $C = 270$  Дж/(моль $\cdot^\circ\text{C}$ ). Эта постоянная не зависит от природы стекла, поскольку принято условие, что время  $\tau$  при  $T_c^{\text{ст}}$  или  $T_p^{\text{ст}}$  имеет одно и то же значение  $10^2$  с для всех веществ. Полученный результат приводит к соотношению  $\mathcal{E}_a/kT_c^{\text{ст}} = \mathcal{E}_a/kT_p^{\text{ст}} \approx 32$ , справедливому для всех веществ. Следовательно, «стандартная» температура стеклования (размягчения) есть та температура, при которой

энергия теплового движения, приходящаяся на одну колебательную степень свободы, в 32 раза меньше энергии активации.

Аналогичное правило имеет место и для «нулевой» энергии активации  $\mathcal{E}_{a0}$  стеклообразного состояния в уравнении (II.3). Так, из рис. II.9 следует определенная связь между «нулевой» энергией активации и стандартной температурой размягчения. Прямая на рис. II.9 соответствует  $\mathcal{E}_{a0} = C_0 T_p^{ct}$ , где  $C_0 = 630$  Дж/(моль·°C). Эта постоянная в пределах разброса данных для разных веществ также не зависит от природы вещества и его структуры в стеклообразном состоянии. Подстановка численных значений  $C$  и  $C_0$  в формулу (II.3) дает  $a = 360$  Дж/(моль·°C).

Очень важно, что в обычных условиях опыта структура жидкости «замораживается» не просто при  $kT < \mathcal{E}_a$ , а при условии  $kT \ll \mathcal{E}_a$ . Это видно из численных оценок при помощи формулы (II.1). Так, для  $T_c^{ct}$  отношение  $\mathcal{E}_a/kT = 32$ , т. е. велико по сравнению с единицей. Очевидно, что значение времени релаксации  $\tau$  согласно формуле (II.1) получается как произведение малой величины  $\tau_0$  на большую величину  $\exp(\mathcal{E}_a/kT)$ .

Из уравнения (II.6a) следует, что при изменении скорости нагревания на один порядок температура размягчения смещается на величину  $0,03 T_p^{ct}$ , где  $T_p^{ct}$  — стандартная температура размягчения, выраженная в градусах Кельвина. Для температуры стеклования соблюдается примерно такое же правило.

Хотя плавление имеет термодинамическую, а стеклование — кинетическую природу, между температурой плавления  $T_{пл}$  и стандартной температурой стеклования  $T_c^{ct}$  существует, согласно правилу Каузмана\*, следующая связь:  $T_c^{ct} = (2/3) T_{пл}$  (правило «двух третей»). Причина такой связи еще недостаточно ясна, если учесть, что для отдельных полимеров наблюдаются отклонения от этого правила.

Процесс размягчения стекла не имеет специфических признаков до тех пор, пока скорость нагревания та же, что и скорость охлаждения, при которой получено стекло. Если же стекла получены при различных скоростях охлаждения или путем различных режимов отжига, то они получаются с различной структурой. Отжиг стекла, как известно, изменяет структуру от менее плотной к более плотной. Иначе говоря, структура стекла зависит от его тепловой «предыстории». Различные по структуре стекла при нагревании с

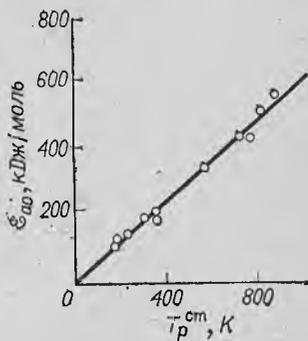


Рис. II.9. Взаимосвязь между «нулевой» энергией активации  $\mathcal{E}_{a0}$  и стандартной температурой размягчения  $T_p^{ct}$  для различных полимеров и неорганических стекол.

\* Kauzmann W. Chem. Rev., 1948, v. 43, № 2, p. 218—256.

одной и той же скоростью  $\omega$  будут иметь различные температуры размягчения  $T_p$  и различные формы кривых температурных коэффициентов. Например, теплоемкость [42, с. 69—73] полимерного стекла, полученного при охлаждении со скоростью  $q = \omega$  изменяется по кривой типа 1, а отожженного стекла — по кривой типа 2 (см. рис. II. 7). С другой стороны, одно и то же стекло при нагревании с различными скоростями также будет иметь различные температуры размягчения и различные формы кривых для температурной зависимости физических свойств. Рассмотрим, например, неотожженное стекло, полученное при скорости охлаждения  $q = \text{const}$  с температурой стеклования  $T_c$ . Опыт показывает, что при скоростях нагревания  $\omega > q$  переход стекла в жидкость про-

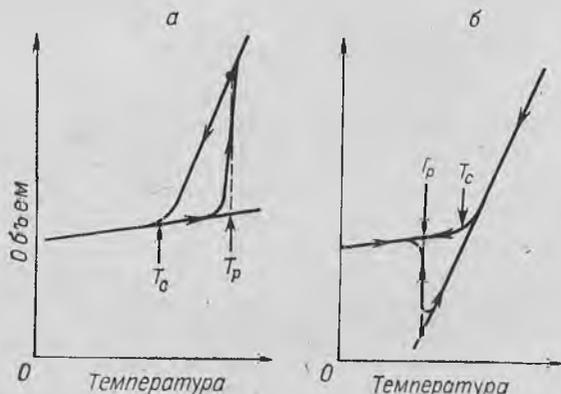


Рис. II. 10. Изменение объема полимера при нагревании со скоростью большей (а) и меньшей (б), чем скорость охлаждения  $q$ , при которой получено полимерное стекло.

исходит при температурах размягчения больших  $T_c$  и возрастающих с увеличением скорости нагревания. Чем больше скорость нагревания, тем резче (даже скачком) происходит переход от более плотной структуры стекла к более рыхлой структуре «жидкости» (рис. II. 10). Теплоемкость такого неотожженного стекла при нагревании со скоростью  $\omega = q$  изменяется по кривой 1, а при  $\omega > q$  по кривой 2 (см. рис. II. 7). При достаточно больших скоростях нагревания поглощаемая теплота в этом процессе столь велика, что иногда происходит некоторое охлаждение стекла.

При скоростях нагревания  $\omega < q$  переход стекла в жидкость происходит при температурах размягчения меньших  $T_c$  и понижающихся с уменьшением скорости нагревания. При температуре размягчения происходит вначале переход от более рыхлой структуры стекла к более плотной равновесной структуре (см. рис. II. 10). При этом и происходит выделение теплоты стеклования (см. стр. 88). Но выделение тепла и связанный с ним скачок теплоемкости еще не означают, что мы имеем дело с переходом второго рода.

Таким образом, процессы стеклования и размягчения имеют типично кинетические отличия. Процесс стеклования проще в том отношении, что структура полимера в структурно-жидком состоянии является практически однозначной функцией температуры и давления, но сложнее тем, что энергия активации и время релаксации — нелинейные функции температуры и давления. Процесс размягчения сложнее в том отношении, что структура стекла, полученного из одного и того же вещества, может быть самая различная в зависимости от тепловой «предыстории», но проще тем, что энергия активации стеклообразного состояния выражается простой линейной зависимостью от температуры и давления.

#### § 4. МЕХАНИЧЕСКОЕ СТЕКЛОВАНИЕ

Нагляднее всего суть механического стеклования иллюстрируется при рассмотрении положения стрелки действия относительно оси релаксационного спектра. Рассматривая жидкость как упруго-вязкую максвелловскую среду, мы положением стрелки действия определяем, будут ли доминировать при отклике на приложенную механическую нагрузку упругие или вязкие компоненты. Этот переход от одной формы ответа к другой происходит примерно при условии  $\theta = \tau$ , где  $\tau$  — время молекулярной релаксации, определяемое формулой (II. 1),  $\theta$  — период колебаний (период действия силы) \*.

Величина внешней силы для обнаружения эффектов упругости в жидкостях роли не играет: при быстром воздействии структура не успевает измениться, и жидкость либо ломается, либо ведет себя подобно упругой поверхности. Другой общеизвестный опыт: многократный рывокет камня, брошенного под малым углом к поверхности воды. Короче говоря, при  $(\tau/\theta) < 1$  доминирует вязкое течение, а при  $(\tau/\theta) > 1$  — упругая деформация или хрупкое разрушение. Однако второе условие в низкомолекулярных жидкостях реализуется лишь в экстремальных состояниях, так как время их молекулярной релаксации очень мало ( $10^{-10}$  —  $10^{-11}$  с).

В полимерах кинетическими единицами являются сегменты, молекулярная масса (и размеры) которых обычно на два порядка больше, чем у простых жидкостей; в пределах одной цепи сегменты объединены в кооперативную систему; движения сегментов в соседних цепях также скоррелированы. Вместе с другими особенностями строения полимеров это приводит к значительно большим величинам времен релаксации. Так, эластомеры при  $20^\circ\text{C}$  характеризуются значениями  $\tau = 10^{-4}$ — $10^{-5}$  с. С понижением температуры  $\tau$  возрастает вплоть до значения  $10^2$  с при «стандартной» температуре структурного стеклования. Поэтому в полимерах динамическая регистрация упругого деформационного состояния практически реализуема при ультразвуковых частотах при высоких

\* Корнфельд М. О. Упругость и прочность жидкостей, Л., ГТТИ, 1951, 108 с.

температурах и при инфразвуковых частотах при низких температурах. При высоких температурах в полимерах с уменьшением периода колебаний  $\theta$  происходит как бы переход из вязкотекучего состояния в высокоэластическое, а затем в упругое. То же самое наблюдается и с понижением температуры (при  $\theta = \text{const}$ ).

Таким образом, вязкотекучее поведение (вязкоэластическое в полимере) твердой некристаллической системы (т. е. упругой по отношению к соответствующим тестам в исходном состоянии) можно реализовать либо увеличением периода действия силы  $\theta$  (или уменьшением частоты; напомним, что это верно даже для пластического течения кристаллов), либо уменьшением времени релаксации  $\tau$ , т. е. повышением температуры.

Концепция механического стеклования в том виде, как она здесь излагается, важна именно в том плане, что утверждает молекулярно-кинетическую природу как перехода жидкости от вязкого (неупругого) отклика на воздействие к упругому, так и реального перехода при структурном стекловании, поскольку они оба определяются одними и теми же процессами молекулярных перегруппировок.

Температуры структурного стеклования  $T_c$  и механического стеклования  $T_{м.с}$  независимы между собой, так как первая определяется скоростью охлаждения, а вторая — временным режимом механического воздействия (периода действия силы  $\theta$ , частоты упругих колебаний  $\nu$ ).

Различие между  $T_c$  и  $T_{м.с}$  четко наблюдалось, например, при изучении температурной зависимости динамического модуля сдвига  $G$  или модуля одноосного сжатия  $E$ . Характерная зависимость  $\lg E$  от температуры для полимера приведена на рис. II. 11. Ниже  $T_c$  полимер находится в стеклообразном состоянии и температурная зависимость  $\lg E$  слабо выражена, как и у любого твердого тела вообще. Выше  $T_c$  логарифм модуля упругости изменяется с температурой несколько сильнее в связи с тем, что в структурно-жидком состоянии структура полимера изменяется с изменением температуры. При дальнейшем увеличении температуры, когда время релаксации снижается до величин, сравнимых с периодом колебаний, начинает возникать высокоэластическая деформация. С дальнейшим увеличением температуры амплитуда деформации полимера возрастает до предельного значения, а модуль упругости падает до весьма низкого значения (модуля высокоэластичности). Для полимеров модуль одноосного сжатия в стеклообразном состоянии  $E_0$  примерно в  $10^3$ — $10^4$  раз больше, чем соответствующий модуль  $E_\infty$  в высокоэластическом состоянии.

Обычно механическое стеклование регистрируют по механическим потерям, физический смысл которых ввиду их резонансной природы может быть понят по аналогии с диэлектрическими потерями (ср. гл. VII), а формально они вводятся через комплексные динамические модули упругости.

Понять причину механических потерь можно, обратившись к рис. II. 2. При больших частотах воздействия деформация (связанная с молекулярными перестройками) не успевает произойти и расходуется лишь упругая энергия (вещественная часть модуля велика). При очень малых частотах воздействия (говоря о больших и малых частотах все время надо помнить о принципе ТВЭ) происходят лишь «жидкоподобные» — высокоэластические или вязкие (необратимые) — деформации, причем фазы деформаций и напряжений совпадают, и расход энергии снова невелик, как невелика и вещественная часть модуля. Резонансные эффекты разыгрываются в переходной области: значительная часть энергии расходуется на молекулярные перестройки, а фазы напряжений и деформаций не совпадают. Тангенс угла механических потерь, численно равный отношению мнимой и вещественной компонент динамического модуля, характеризует диссипацию энергии в переходной области [38, с. 53].

Переход от упругой деформации к высокоэластической у полимеров сопровождается возрастанием механических потерь и прохождением их через максимум (рис. II. 12). В соответствии с этим температура механического стеклования  $T_{м.с}$  определяется как температура, которой соответствует максимум механических потерь\*. Ее следует рассматривать как температуру, при которой практически перестает проявляться высокоэластичность. Амплитуда деформации не влияет на  $T_{м.с}$ , так как по условию деформация достаточно мала. При больших напряжениях и деформациях у полимеров возникают качественно новые явления (вынужденно-эластические деформации и разрушение). Закономерности, аналогичные представленным на рис. II. 11 и II. 12, наблюдаются, как было отмечено выше, при действии на полимеры переменных электрических полей. В этом случае роль модуля упругости играет диэлектрическая проницаемость, а механических потерь — диэлектрические потери. Электрические поля действуют на те структурные

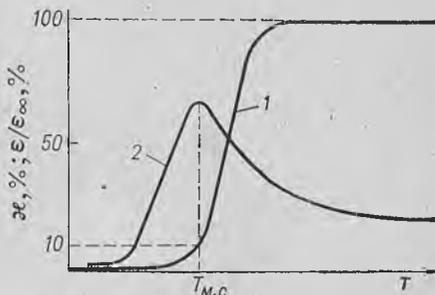


Рис. II. 12. Изменение относительной амплитуды деформации  $\epsilon/\epsilon_{\infty}$  (1) при заданной амплитуде напряжения и коэффициента механических потерь  $\chi$  (2) при переходе некристаллического полимера из упруготвердого в высокоэластическое состояние.

\* Бартнев Г. М., Зеленев Ю. В. Каучук и резина, 1960, № 8, с. 18—22.

группы макромолекул, которые имеют электрические диполи. Этот релаксационный процесс (сегментальный) наблюдается в структурно-жидком состоянии полимера и к процессам стеклования он отношения не имеет.

В соответствии с природой перехода полимера из высокоэластического деформационного состояния в упругое можно сформулировать следующие основные особенности механического стеклования:

механическое стеклование происходит только в структурно-жидком состоянии полимера, т. е. всегда в области температур выше температуры структурного стеклования  $T_c$ ;

температура механического стеклования  $T_{м.с}$  может быть практически равна  $T_c$  только если частота колебаний  $\nu = \nu_k$ , где  $\nu_k$  — некоторая частота, зависящая от величины  $T_c$ .

Основное уравнение механического стеклования имеет следующий вид:

$$\tau/\theta = \text{const} \text{ или } \nu\tau = \text{const}$$

где  $\text{const}$  — безразмерная постоянная порядка единицы,  $\nu$  — линейная частота,  $\tau$  — время молекулярной релаксации при  $T_{м.с}$ .

Основному уравнению для ограниченного интервала частот

соответствует следующее приближенное уравнение:

$$1/T_{м.с} = B_1 - B_2 \lg \nu \quad (II.7)$$

Это уравнение практически хорошо подтверждается для полимеров (рис. II.13). Из наклона прямой определяется значение константы  $B_2$ , а при  $\lg \nu = 0$  находится значение константы  $B_1$ .

Данные для натурального каучука, приведенные на рис. II.13, подтверждают, что механическое стеклование наблюдается в структурно-жидком состоянии полимера, причем низкотемпературная область I соответствует твердому стеклообразному состоянию, а области II и III — структурно-жидкому, в котором реализуется как упруго-твердая (II), так и высокоэластическая реакция на воздействие (III). В зависимости от частоты механических воздействий ширина области твердого деформационного поведения изменяется и при некоторой частоте  $\nu_k = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  исчезает. Отсюда следует, что при очень медленных механических воздействиях с  $\theta \geq 10^4$  с температура механического стеклования  $T_{м.с}$  полимера совпадает с температурой структурного стеклования  $T_c$  (при стандартной скорости охлаждения в несколько градусов в минуту).

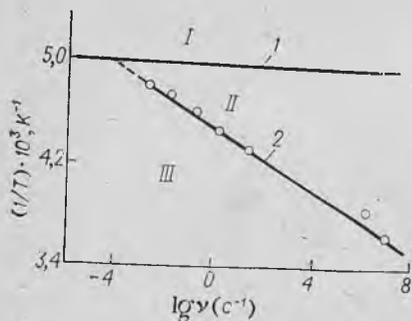


Рис. II.13. Схема структурных и деформационных состояний натурального каучука:

1 — обратная «стандартная» температура структурного стеклования; 2 — обратная температура механического стеклования в зависимости от частоты многократных деформаций; I, II, III — см. текст.

## § 5. ПОБОЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ СТЕКЛОВАНИЯ

Как отмечалось в § 4 гл. I, структура некристаллических полимеров (а тем более полимеров с активным наполнителем) состоит из нескольких структурных подсистем, в которых подвижность сегментов различна. В результате кроме основного процесса структурного стеклования наблюдается несколько побочных процессов стеклования. Например, структуру эластомеров в первом приближении можно представить как состоящую из двух частей, причем одна часть состоит из свободных сегментов, тепловое движение которых квазинезависимо, а другая представляет собой распределенную по всему объему молекулярно-упорядоченную

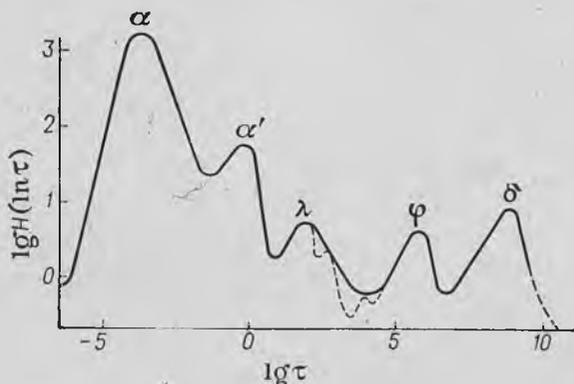


Рис. II. 14. Непрерывный спектр времен релаксации резины из диметилстирольного полимера при 20 °C.

структуру в виде упорядоченных микрообластей или микроблоков надмолекулярной структуры, напоминающих мицеллы, но без четких границ раздела.

Процесс релаксации напряжения в эластомерах, в частности в резинах, связан с протеканием в них как физических, так и химических процессов (см. § 2, гл. II). Физическая релаксация объясняется перегруппировкой различных структурных элементов, выведенных из состояния равновесия внешними силами, и происходящими в поле действия межмолекулярных сил. Процессы ориентации свободных сегментов определяют быструю стадию физической релаксации, протекающую при обычных температурах практически мгновенно. Именно подвижность свободных сегментов ответственна за основной процесс стеклования, которому соответствует  $\alpha$ -процесс в уже знакомом нам (гл. I) спектре времен релаксации, приведенном на рис. II. 14 для резин из диметилстирольного каучука при 20 °C. Медленная стадия физической релаксации связана с молекулярной подвижностью сегментов, входящих в элементы надмолекулярной структуры с временами релаксации, находящимися в пределах  $10^2$ — $10^4$  с (при 20 °C). Это как раз сегменты с максимальной взаимной корреляцией движений. В зависимости от размеров и типа упорядоченных микрообластей,

участвующих в процессе релаксации напряжения, медленная стадия физической релаксации характеризуется несколькими различающимися временами релаксации. На рис. II.14 этому релаксационному механизму соответствует  $\lambda$ -процесс.

Структура и релаксационные свойства резин — саженаполненных вулканизатов каучуков — еще сложнее. Деформационные свойства саженаполненных резин могут быть описаны моделью, в которой каучуковая часть резины состоит из двух составляющих: мягкой и твердой (см. гл. I). Мягкая составляющая по структуре идентична ненаполненному сшитому каучуку, структура которого рассматривается как состоящая из упорядоченной и неупорядоченной частей. Первая представляет собой совокупность элементов надмолекулярной структуры — упорядоченных микроблоков, связанных в единую пространственную структуру с неупорядоченной частью и состоящих из свободных полимерных цепей и сегментов. Вторая представляет собой объем связанного, т. е. адсорбированного на частицах наполнителя, слоя каучука. Этот адсорбированный слой каучука менее эластичен, чем каучук в мягкой составляющей. В целом сажекаучуковая часть резины состоит из частиц наполнителя, образующих макросетчатую пространственную структуру, и твердой составляющей каучука, связанной с частицами наполнителя. Подвижности сегментов, находящихся в адсорбированном слое каучука, соответствует на рис. II.14  $\alpha'$ -процесс. В ненаполненной резине  $\alpha'$ -процесс не наблюдается. Более медленные процессы релаксации  $\phi$  и  $\delta$  объясняются подвижностью самих частиц сажи и химических узлов сетки резины.

Таким образом, в линейных эластомерах наблюдается кроме основного процесса стеклования один побочный, связанный со стеклованием при повышенных температурах упорядоченной части каучука. В наполненных резинах идут два побочных процесса стеклования, связанных со стеклованием в упорядоченной и адсорбированной частях каучука. Для резины из диметилстирольного каучука при 20°C (см. рис. II.14) для всех трех процессов релаксации наиболее характерные времена релаксации следующие: для  $\alpha$ -процесса  $10^{-4}$ , для  $\alpha'$ -процесса 0,1, для  $\lambda$ -процесса  $10^2$ — $10^4$  с. Это значит, что для этой резины при 20°C сегментальная подвижность в упорядоченной части каучука заморожена, а в адсорбированной и неупорядоченных частях каучука сегменты еще подвижны. Если резину охлаждать от высоких температур, то вначале процесс стеклования происходит в упорядоченной части полимера, а затем в адсорбированной и, наконец, завершающий процесс стеклования происходит в неупорядоченной части полимера, характеризующейся температурой стеклования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой главе, без привлечения сложного формализма физической кинетики, была продемонстрирована релаксационная природа процессов стеклования и размягчения. Необходимый ма-

тематический формализм может быть без особого труда развит при термокинетическом и непосредственно кинетическом подходе, основывающемся на концепции релаксационных спектров и стрелки действия.

Подвести итоги рассмотрения стеклообразного состояния можно следующим образом.

I. Наиболее четкое определение стекла: твердое тело с геометрической структурой жидкости. Такое определение не ограничивается специально полимерами и предполагает выполнение двух физических условий, связанных с понятиями собственно структуры и подвижности:

в системе должен отсутствовать дальний порядок; никакие ограничения в отношении ближнего порядка не делаются;

движение эффективных кинетических элементов системы должно быть ограничено временами релаксации  $\tau \geq 10^2$  с. Это условие стандартных определений температуры стеклования  $T_c$  и условие стандартности самой температуры  $T_c = T_c^{ct}$ . В действительности, второе условие более неопределенно, чем первое, так как продиктовано произвольным положением стрелки действия, выбранным из соображений практического удобства.

Практическое следствие второго условия — сохранение доминанты упругих механических свойств в температурном диапазоне эксплуатации, т. е. ниже температуры размягчения  $T_p$ . Разумеется, все опять сводится к положению стрелки действия с последующим анализом ситуации с помощью принципа ТВЭ.

Последнее обстоятельство существенно в связи с известным свойством органических стекол, в отличие от обычных неорганических, не проявлять хрупкость в условиях, когда стандартное стеклообразное состояние уже заведомо достигнуто. Это связано именно с наличием релаксационного спектра и существованием реального участка слева от стрелки действия, где еще сохраняются невымороженные моды колебаний, на которых возможна диссипация энергии.

В практических целях такие неупругие элементы в виде блоков или примеси полимера с низкой  $T_c^{ct}$  (как правило, это эластомеры) сознательно вводят в пластмассы или стекла, чтобы придать им ударную прочность (ударопрочный полистирол, АБС-пластики и т. п.), т. е. понизить предел хрупкости. По вполне понятным причинам ударная прочность коррелирует с положением и шириной области высоких механических потерь, как раз характеризующих диссипацию энергии, т. е. неупругий ответ полимера на быстрое воздействие.

При некоторой температуре, именуемой температурой хрупкости, происходит практическое вымораживание соответствующих колебательных мод. Все же даже ниже этой температуры органические стекла менее подвержены хрупкому разрушению, чем неорганические. Так как и те и другие являются полимерами, то искать причину этого различия в неполной ковалентности связей неорга-

нических полимеров не следует. Как было показано еще в классических опытах Журкова [39, с. 226], при устранении поверхностных дефектов свойства тех и других становятся механически неотличимы. Большая же легкость появления и развития поверхностных дефектов обусловлена тем, что как стеклообразование, так и кристаллизация неорганических полимеров связаны с протеканием полимеризации [24, т. 2, с. 363—371; 40, гл. I]. Поэтому в неорганических стеклах полностью избавиться от примеси кристаллической фазы и, соответственно, повышающих хрупкость внутренних напряжений и плоскостей скола, образованных дислокациями, не удастся. Следует считаться и с тем, что температура хрупкости неорганических стекол намного выше, чем у органических. Снова возвращаясь к аналогии с металлами, напомним, что многие из них полностью утрачивают ковкость (т. е. вязкость) при глубоких охлаждениях.

II. Другой важной особенностью стекол является их твердость, отличающая их от тел в высокоэластическом состоянии. Для реализации последнего, как мы видели в гл. I, нужно, чтобы сами цепи обладали большой равновесной гибкостью и чтобы взаимодействие между цепями было как можно слабее.

С взаимодействиями все обстоит довольно просто; с повышением полярности полимера или появлением в нем групп, способных к образованию водородных связей, повышается и  $T_c^{ст}$ . Достаточно убедительны и те примеры, когда взаимодействия усиливаются удалением растворителя или сшивкой (превращение каучука в эбонит). С этих позиций  $T_c^{ст}$  можно определить как температуру, выше которой межцепные взаимодействия становятся настолько слабы, что «включается» часть релаксационного спектра, в пределах которой находятся времена релаксации сегментов, и для описания свойств системы можно пользоваться в первом приближении одномолекулярной моделью, т. е. пренебрегать коррелированностью движений сегментов соседних цепей.

Вопрос о гибкости не столь прост, ибо, как мы видели в гл. I, гибкость должна экспоненциально убывать с температурой согласно формуле Флори (I. 11). Это и породило спор о фазовой или релаксационной природе стеклования: если считать стеклование именно  $\alpha$ -переходом, то причиной его может быть не усиление межмолекулярных взаимодействий, а полное распрямление макромолекул, т. е. исчезновение тех самых сегментов, движение которых обеспечивает высокоэластичность. Правда, при этом возникает неспецифичная для стекол твердообразная нематическая структура, которая, обладая сильной анизотропией, должна обладать и большой хрупкостью.

Поскольку альтернативным определением параметра Флори  $f$  является мольная доля *gosh*-ротамеров, стеклование можно было бы объяснить внезапным вымораживанием всех *gosh*-ротамеров; это был бы типичный переход второго рода, связанный не с

равновесиями или границами раздела фаз, а с тепловыми эффектами и скачком теплоемкости.

III. Тепловые эффекты, в полном согласии как с опытами, так и с принципами термокинетики, можно объяснить не с термодинамических, а с чисто кинетических позиций, предсказывающих тем большую неравновесность застеклованного состояния, чем больше была скорость замораживания и чем выше температура, при которой начиналось замораживание. Связанный со скачком теплоемкости тепловой эффект, названный выше теплотой стеклования (хотя точнее его следовало бы назвать теплотой размягчения), равный (рис. II. 15)

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad (\text{II. 8})$$

в действительности равен той же разнице энергий Гиббса  $\Delta G = \delta \Delta G_t$  на рис. II. 1, б, но между равновесными и неравновесными структурами жидкости при  $T > T_p$ . Иными словами, тепловой эффект (с которым связаны и другие аномалии, отчего сама область размягчения названа аномальной) обусловлен просто затратой тепла на переупаковку кинетических элементов в структуру, соответствующую равновесию при (или внутри интервала)  $T_p$ .

IV. Из этого еще не следует, что вопрос о переходе второго рода следует «закрыть». Так как переходы второго рода, в отличие от классических переходов первого рода, не происходят внезапно, а температура перехода соответствует не равновесию, а полному исчезновению одной из фаз [18, гл. II, § 1 и 2; 23, с. 20, 22], можно, отпрываясь от этой «размазанности» по шкале температур или давлений, искать какие-то «следы» перехода, следующего из теории Гиббса и ДиМарцио. Следы, судя по всему, есть, и в достаточном количестве:

удивительное соответствие температуры  $T_0$  в формуле (II. 2), предсказываемой теорией, температуре перехода (ср. стр. 90);

стеклоподобие аморфных волокон: здесь отсутствие *гош*-ротамеров достигнуто растяжением, а не изменением температуры;

так как растяжение в теории каучукоподобной эластичности аналогично положительному давлению в теории упругости газов, можно в развитии этой аналогии поинтересоваться тем, что происходит при высоких давлениях. О давлении стеклования уже упо-

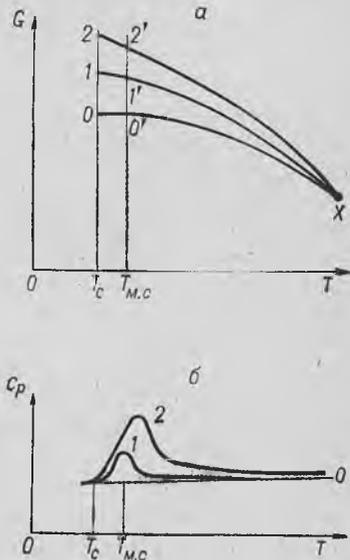


Рис. II. 15. Схема, иллюстрирующая причину выделения «теплоты размягчения»:

а —  $G-T$ -диаграмма. Положения  $T_c$  и  $T_{m.c}$  — выбраны произвольно; 0 — «равновесное» состояние жидкости, 1 и 2 — неравновесные, достигаемые при переохлаждении; б — температурная зависимость теплоемкости  $C_p$  в аномальной области.

миналось на стр. 81. Но совсем не очевиден вопрос об эквивалентности замены температуры на давление. Дело в том, что при высоких давлениях гибкоцепные полимеры кристаллизуются с развернутыми цепями\*, тогда как при обычных давлениях нужно прибегать к специальным и очень сложным ухищрениям (см. гл. VI), чтобы такие кристаллы получить. Развернутость цепей означает исчезновение всех *gosh*-изомеров.

Не следует ли из этого, что при повышенных давлениях и повышенных температурах переход второго рода, предсказываемый Гиббсом и ДиМарцио, все же происходит?

Зато мы можем вполне определенно сказать, почему при обычных температурах и давлениях этот переход не происходит (*a priori* полагая, что он возможен).

Гиббс и ДиМарцио предсказали переход при некоторой температуре  $T_0$ , прибегнув к физически обоснованному математическому трюку, в результате которого удалось показать вырождение при  $T = T_0$  статистической суммы, т. е. превращение ее в единицу. Но чтобы соответствующая внутримолекулярная перегруппировка *gosh*- и *транс*-ротамеров могла произойти, нужна подвижность. А она практически исчезает задолго до  $T_0$  — при «релаксационной» температуре стеклования. Иными словами — и это сразу ставит все на место — релаксационное стеклование равным образом препятствует по чисто кинетическим причинам как переходу первого рода (если он возможен) — кристаллизации, так и переходу второго рода. То, что один из них происходит выше, а другой ниже  $T_c^{ст}$ , ничего не меняет.

Ситуация может измениться при высоких давлениях (порядка  $6 \cdot 10^8$  Па и выше). Мы не знаем пока, как зависят  $T_c^{ст}$  и  $T_0$  от давления, но вполне возможно (и это многое объяснило бы), что есть некоторое критическое давление, при котором  $T_0$  становится выше  $T_c$  (косвенным указанием на эту возможность является правило двух третей; ср. по этому поводу [43, гл. I, II]). Тогда препятствие к переходу второго рода снимается и кристаллизация гибкоцепных полимеров с развернутыми цепями получает очень простое объяснение.

---

\* Wunderlich B. Pure a. Appl. Chem., 1972, v. 31, № 1—2, p. 49—63.

## ТЕРМОДИНАМИКА ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ

Термодинамика конденсированного состояния полимеров в настоящее время интенсивно развивается сразу в трех вариантах: классическом; основанном на ставшем уже привычным формализме термодинамики необратимых процессов и термокинетическом (релаксационном). Последний кратко был рассмотрен ранее, но мы вернемся к нему в гл. VI. Принимая во внимание то, что настоящий курс — учебное пособие, рассмотрим в этой главе некоторые положения, не нуждающиеся в упрощении системы до одномолекулярной модели, классической термодинамики к описанию высокоэластического состояния гибкоцепных полимеров.

### § 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

На указанном пути методы классической термодинамики наиболее эффективны для анализа высокоэластической деформации в макросетчатых полимерах и ее составляющей при течении линейных полимеров (в скрытом виде тут уже появляется термокинетика!). В существующих руководствах и монографиях по физической химии или реологии затрагивается преимущественно второй аспект рассматриваемого вопроса, а систематическое изложение термодинамики «сеток», по существу, отсутствует.

В этой главе рассматривается наиболее интересное и нетривиальное приложение формальной термодинамики к эластомерам, т. е. полимерам, находящимся при эксплуатации в высокоэластическом состоянии [2,7, 37]. Что касается применения равновесной термодинамики к стеклообразному состоянию, то никаких особенностей по сравнению с изотропным упругим телом здесь не наблюдается (см., например, [37]). Напротив, термокинетический подход сразу позволяет удобным образом описать ряд специфических эффектов стеклования, что и было сделано в гл. II.

Мы будем исходить из определений линейных и макросетчатых полимеров, данных в гл. I. Как там указывалось, между узлами сетки в зависимости от ее густоты заключены более короткие или более длинные цепи, которые мы в дальнейшем условимся называть цепями сетки. Различие между классами полимеров в механических свойствах заключается прежде всего в том, что в линейных полимерах физическая релаксация с течением времени приводит

к практически полному исчезновению напряжения, а в макросетчатых — к так называемому равновесному напряжению, отличному от нуля. Ко второму классу полимеров относятся технические высокоэластические материалы — резины, для которых деформация в обычных условиях эксплуатации близка к равновесной. Для тех режимов эксплуатации, в которых основную роль играют деформации, не слишком отличающиеся от равновесной, важное значение имеет термодинамика высокоэластической деформации.

В последнее время стал актуальным вопрос: какую роль в термодинамике и статистике равновесной высокоэластической деформации играет надмолекулярная организация? Для ответа на него необходимо напомнить, что в некристаллических эластомерах микроблоки упорядоченной структуры имеют флуктуационное происхождение и, следовательно, характеризуются определенным, конечным временем жизни (см. гл. I). Так, для каучуков и резин время жизни надмолекулярных образований при  $20^\circ\text{C}$  обычно заключено в интервале  $10^2$ — $10^4$  с, а при повышенных температурах становится намного меньше. Молекулярная подвижность этих флуктуационных структур ответственна за медленный физический релаксационный процесс в эластомерах. Для того, чтобы судить о достижении системой равновесного состояния, время наблюдения за свойствами эластомера должно превышать время жизни упорядоченных микроблоков. По этой причине для описания свойств равновесного состояния оказывается пригодной модель хаотически переплетенных цепей без прямого учета надмолекулярных структур флуктуационной природы. В то же время, при изучении равновесных состояний частично закристаллизованных эластомеров следует учитывать надмолекулярные структуры, так как в этом случае кристаллические упорядоченные микрообласти суть термодинамически стабильные структуры. Аналогично, существен учет в наполненных резинах других стабильных структурных единиц — частиц активного наполнителя. В этой главе в соответствии с произведенной «отбраковкой» в основном рассматриваются термодинамические свойства ненаполненных и незакристаллизованных эластомеров, так как природа высокоэластической деформации более сложных структур остается той же, но расчет высокоэластических напряжений сильно усложняется.

Природа высокой эластичности обусловлена гибкостью полимерных цепей, которая отчетливо проявляется, когда тепловое движение достаточно интенсивно, а межмолекулярные взаимодействия слабы [14, с. 54]. Ничтожно малая по величине упругая деформация полимера связана с изменением средних расстояний между атомами и деформацией валентных углов полимерной цепи, а высокоэластическая — с ориентацией и перемещением звеньев гибких цепей без изменения среднего расстояния между цепями.

Высокоэластическая деформация в наиболее чистом виде выражена у гибкоцепных макросетчатых полимеров — эластомеров, которые способны восстанавливать свою форму после снятия нагрузки, как это свойственно упругим твердым телам. Но по другим

свойствам они близки к жидкостям, поскольку находятся в структурно-жидком состоянии (гл. II). Впрочем, выше уже отмечалось, что высокоэластичность связана с одновременным проявлением свойств трех «привычных» агрегатных состояний.

Используемые в технике эластомеры проявляют высокоэластичность в различных интервалах внутри области температур от  $-100$  до  $200^\circ\text{C}$ . Особенности высокоэластического состояния каучукоподобных материалов, резинотехнических изделий (уплотнителей, клапанов, амортизаторов и др.), автомобильных и авиационных шин и специальных деталей широко используются в технике. Основные технические свойства высокоэластических материалов — низкие модули упругости и хорошие амортизирующие способности. Требование стабильности этих свойств заставляет использовать резины в тех температурных областях и частотно-временных режимах, в которых деформации относительно близки к равновесным.

## § 2. ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ \*

Как обычно, при использовании классической термодинамики [44] мы будем исходить из ее первого начала. Оно гласит: теплота, подведенная к системе, идет на увеличение ее внутренней энергии и на работу, совершаемую системой против внешних сил. При бесконечно малом изменении состояния системы закон сохранения энергии (т. е. первое начало термодинамики) записывается

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (\text{III. 1})$$

где  $\delta Q$  — малое количество теплоты, введенной в систему;  $dU$  — бесконечно малое увеличение внутренней энергии системы (полимера);  $\delta A$  — элементарная работа, совершаемая против внешних сил.

Внутренняя энергия — это сумма кинетической и потенциальной энергий частиц системы. Элементарная работа в самом простом случае — это работа системы против внешнего давления  $\delta A = pdV$ . В общем случае работа системы совершается против внешних сил различной природы: механических, электрических, гравитационных, магнитных и др. Она выражается уравнением

$$\delta A = \sum_{i=1}^n X_i dx_i \quad (\text{III. 2})$$

где  $X_i$  — так называемые обобщенные силы, а  $x_i$  — обобщенные координаты. В качестве обобщенных сил могут быть выбраны: давление  $p$ ; механические напряжения  $\sigma_i$ ; напряженности электрических и магнитных полей  $E$  и  $H$ ; силы внутреннего трения и т. д.;

\* Хотя мы (см. Предисловие) предполагаем знакомство читателя с этими уравнениями и уже пользовались представлениями термодинамики в гл. I и II, для удобства изложения напомним здесь элементарный вывод основных соотношений. — *Прим. ред.*

в качестве обобщенных координат — объем  $V$ ; деформации  $\epsilon$ ; электрическая и магнитная индукции  $D$  и  $B$  и т. д.

Рассмотрим теперь образец полимера, растягиваемый от  $L_0$  до  $L$ . При растяжении внешней силой  $P$  на пути  $dL$  будет совершаться работа  $PdL$ . Соответственно, работа системы (образца полимера) против внешних сил равна  $\delta A = -PdL$ . Если учесть еще и давление окружающей среды, то

$$\delta A = p dV - P dL \quad (\text{III. 3})$$

Напомним, что из первого начала термодинамики как следствие вытекает существование функции состояния — внутренней энергии  $U$ , которая есть функция обобщенных координат  $U = U(x_1, x_2, \dots, x_n)$ . В отличие от теплоты и работы, внутренняя энергия — полный дифференциал:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial U}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial U}{\partial x_n} dx_n \quad (\text{III. 4})$$

Обратимся теперь ко второму началу термодинамики, которое разделяет внутреннюю энергию системы на свободную\* и связанную. В самопроизвольном процессе высвобождается только первая; при равновесных процессах связанная энергия равна  $\delta Q = TdS$ , где  $S$  — функция состояния, называемая энтропией.

Уравнение свободной энергии может быть записано в различных формах. Если в качестве независимых переменных (параметров) принять объем и температуру, то

$$F = F(V, T) = U - TS \quad (\text{III. 5})$$

а если давление и температуру, то:

$$G = G(p, T) = U - TS + pV \quad (\text{III. 6})$$

Обычно функцию  $F$  называют энергией Гельмгольца, а  $G$  — энергией Гиббса или термодинамическим потенциалом Гиббса\*\*.

Для равновесных процессов уравнение (III. 1) примет вид:

$$\delta Q = T dS = dU + \delta A \quad (\text{III. 7})$$

Отсюда

$$dF = -S dT - \delta A \quad (\text{III. 8})$$

$$dG = -S dT - \delta A + p dV + V dp \quad (\text{III. 9})$$

Если  $\delta A = pdV$ , то  $dF = -SdT - pdV$  и  $dG = -SdT + Vdp$ . Из этих уравнений следует, что

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p; \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad (\text{III. 10})$$

Дальнейшее термодинамическое рассмотрение высокоэластических деформаций проводится для квазиравновесных процессов де-

\* В дальнейшем — энергию Гиббса (Гельмгольца).

\*\* Ранее под свободной энергией, которой мы пользовались для иллюстрации термокинетических принципов, понимался именно термодинамический потенциал  $G$ . — *Прим. ред.*

формации, которые подчиняются уравнениям, аналогичным приведенным выше. Что касается неравновесных (релаксационных и динамических) процессов в полимерах, то краткий анализ их дан в гл. II.

Приведенные термодинамические соотношения (равенства) строго применимы только к обратимым процессам. Поэтому для применения термодинамических соотношений к резине необходимо быть уверенным, что ее обратимые деформации могут быть осуществлены на опыте. Затруднения состоят в том, что в реальных условиях резина подвергается действию различных химических процессов, приводящих к необратимому изменению структуры и свойств. Правда, в одних случаях химическими процессами можно

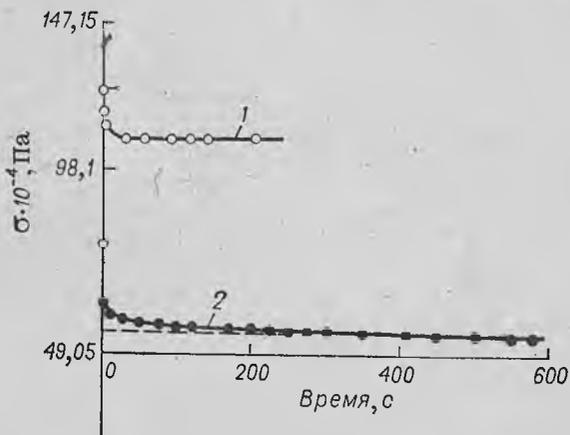


Рис. III.1. Кривые релаксации напряжения резин с противостарителем при 20 °С и растяжении 100%: 1—резина из натурального каучука; 2—резина из натрий-бутадиенового каучука.

пренебречь, в других от них можно защититься искусственным путем, но часто не удастся сделать ни того, ни другого, например, в случае самопроизвольной (термической) деструкции цепей или узлов пространственной сетки резины. В данном случае ситуация подобна той, что возникает при температуре  $T_{х.п.}$ , которая соответствует началу химического течения (см. рис. II.2). Мы уже указали условия, при которых термодинамические соотношения применимы для анализа экспериментальных данных. Например, когда действие химических процессов мало настолько, что допускаемые ошибки в результате пренебрежения этими процессами не превышают заданной точности, применение равновесных термодинамических соотношений возможно\*.

Кривые релаксации на рис. III.1 иллюстрируют этот случай. Достигаемое здесь через некоторое время практически равновесное

\* С позиций термокинетики это значит, что «поправкой»  $\delta F \equiv \delta G$  можно пренебречь по сравнению с  $\Delta F \equiv \Delta G$ . — Прим. ред.

состояние указывает на то, что при достаточно малой скорости деформации резины (а это и есть условие малости  $\delta G!$ ) может быть получена близкая к равновесной кривая деформации. Экспериментально квазиравновесная кривая деформации резины обычно вычерчивается по отдельным точкам, получаемым из кривых релаксации напряжения при различных заданных деформациях.

В тех случаях, когда химическими процессами пренебречь нельзя, их необходимо учитывать. Рис. III.2 поясняет сказанное. Действие химических процессов здесь приводит к линейному уменьшению напряжения. Экстраполяция этой линейной зависимости на ось напряжений дает квазиравновесное напряжение, которое в отсутствие химических процессов было бы равновесным,

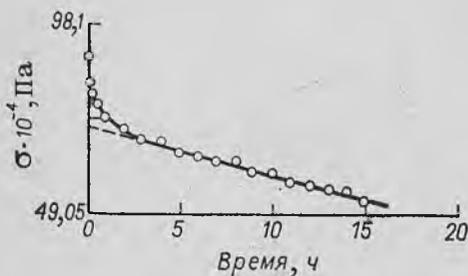


Рис. III.2. Кривая релаксации напряжения резины из бутадиен-стирольного каучука при  $90^{\circ}\text{C}$  и растяжении 100%.

соответствующим неизменной структуре пространственной сетки резины. Следовательно, квазиравновесное напряжение можно считать равновесным, отнесенным к неизменному начальному состоянию материала, и применять к нему термодинамические соотношения.

Термодинамические соотношения можно в отдельных случаях применять для полимерных тел с вязко-текучими свойствами. Деформация таких полимеров состоит практически из высокоэластической и пластической составляющих, так как чисто упругой деформацией можно пренебречь. В некоторых случаях удается обе составляющие деформации полностью разделить — например, при установившемся режиме течения. В последнем случае к высокоэластической составляющей деформации, зависящей не от времени, а только от приложенного напряжения, могут быть применены термодинамические соотношения.

Таким образом, равновесная термодинамическая теория высокоэластической деформации применима к высокополимерным телам в тех случаях, когда химическими процессами и текучестью можно пренебречь или учесть их каким-либо способом. Далее термодинамическое рассмотрение проводится конкретно на резинах, у которых в определенных условиях текучестью и процессами деструкции или структурирования можно пренебречь.

### § 3. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕЗИНЫ

Повторим, что «резиной» именуется любой вулканизированный каучук, т. е. умеренно сшитый полимер с гибкими цепями. Поперечные химические связи (узлы сетки) не позволяют цепям

при деформации скользить друг относительно друга. Поэтому необратимые (вязкие) деформации у резины практически не возникают. При деформации резины возникают «высокоупругие» напряжения, которые обычно называют высокоэластическими. Кроме того, возникают и напряжения, вызываемые силами внутреннего трения (которые наглядно рассматриваются с помощью модели Кельвина — Фойхта [2, с. 91]). В связи с этим при деформациях на диаграмме растяжение — сокращение возникает петля гистерезиса. Однако если деформацию проводить медленно, то петля гистерезиса уменьшается, и при очень малых скоростях (в пределе при равновесной деформации) она практически исчезает и резина ведет себя как упругое тело. Именно для этого режима деформации применимы соотношения термодинамики.

Как было показано в гл. I и будет подробнее рассмотрено в гл. IV, высокоэластичность резины связана с изменением конфигурационной энтропии полимерных цепей при деформации, тогда как упругость обычных твердых тел связана с изменением внутренней энергии. Термодинамический подход к анализу равновесной деформации позволяет сделать некоторые заключения о законе деформации резины.

Часто при рассмотрении термодинамики резин [2, с. 49; 37, с. 33] исходят из анализа энергии Гельмгольца резины  $F$ . После подстановки (III. 3) в уравнение (III. 8) получим

$$dF = -S dT - p dV + P dL \quad (\text{III. 11})$$

Нас интересует зависимость растягивающей силы  $P$  от длины  $L$  растянутой резины, т. е. производная  $(\partial F/\partial L)_{T, V} = P$ . По аналогии с газами, для которых  $p = -(\partial F/\partial V)_T$  есть уравнение состояния газа, это выражение для  $P$  может быть названо уравнением состояния резины.

Если деформацию проводить при постоянной температуре, что для медленных процессов легко осуществимо, то из уравнения (III. 5) следует:

$$dF = dU - T dS \quad (\text{III. 12})$$

с учетом формулы (III. 7)

$$dF = -\delta A = dW \quad (\text{III. 13})$$

где  $dW$  — элементарная работа внешних сил при изотермической деформации резины;  $dW = -pdV + PdL$ . Отсюда:

$$P = \left(\frac{\partial W}{\partial L}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_{T, V} \quad (\text{III. 14})$$

В недеформированном состоянии при  $L = L_0$  энергия Гельмгольца минимальна, что соответствует условию  $(\partial F/\partial L)_{T, V} = 0$  и, следовательно,  $P = 0$ . Для малых деформаций выражение (III. 14) можно разложить в ряд Тейлора:

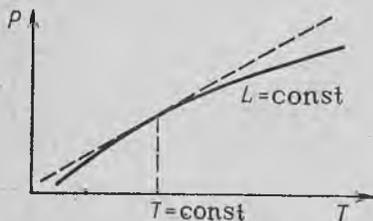
$$P = \left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial L^2}\right)_{T, V, L_0} (L - L_0) + \dots$$

Отбрасывая малые по величине члены высшего порядка, получаем, что сила пропорциональна удлинению (соответствует закону Гука).

Сила, как и свободная энергия, состоит из двух слагаемых:

$$P = \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T, V} = \left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T, V} - T \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T, V} \quad (\text{III. 15})$$

из которых первое — изменение внутренней энергии с растяжением, а второе — изменение энтропии. При растяжении изменение объема резины (если не происходит кристаллизации) незначительно вследствие того, что сила  $P$  очень мала по сравнению с силами, способными заметно сжать резину (сжимаемость резины ничтожно мала). Иными словами, деформация почти *аффинна*\*. Это позволяет положить  $V = \text{const}$ , после чего в уравнение (III. 11) член  $pdV$  можно отбросить, как близкий нулю. Свойства частных производных полного дифференциала позволяют написать



$$\frac{\partial}{\partial L} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_L = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_T$$

Рис. III. 3. Температурная зависимость равновесной силы  $P$  резины в растянутом состоянии при заданной длине  $L > L_0$  ( $L_0$  — длина образца резины до растяжения).

или

$$\left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_T = - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_L \quad (\text{III. 16})$$

где  $(\partial P / \partial T)_L$  — температурный коэффициент силы.

Подстановка выражения (III. 16) в (III. 15) приводит к формуле:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_T = P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_L \quad (\text{III. 17})$$

Равенства (III. 16) и (III. 17) очень важны для теории высокоэластичности, так как позволяют из экспериментальных данных определять изменения энтропии и внутренней энергии при равновесной деформации. Для этого из эксперимента находят серию температурных зависимостей силы  $P$  при различных, но постоянных значениях длины  $L$  (или деформациях), затем определяют для любой заданной температуры  $T = \text{const}$  при различных  $L$  частные производные  $(\partial P / \partial T)_L$  (из наклона касательных, рис. III. 3).

Как показывает более точный анализ, уравнение (III. 17) для определения изменения внутренней энергии не точно. Более точный термодинамический анализ приводится в следующих параграфах.

\* Аффинной называется любая деформация, при которой полностью сохраняется объем (и плотность). В данном случае, например, удлинению должно соответствовать пропорциональное уменьшение площади поперечного сечения образца. — *Прим. ред.*

**§ 4. РАБОТА ПРОТИВ ВНЕШНИХ СИЛ  
ПРИ ДЕФОРМАЦИИ РЕЗИНЫ  
И ВЫБОР ОБОБЩЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ**

Для термодинамического рассмотрения необходимо знать выражение для работы рассматриваемой системы против внешних сил  $\delta A$ . В общем случае, когда деформируемое тело имеет произвольную форму

$$\delta A = - \int_{(s)} \frac{d\vec{P}}{ds} \vec{dn} ds$$

где  $d\vec{P}$  — элементарная внешняя сила, приложенная к элементу поверхности  $ds$ ;  $d\vec{n}$  — элементарный путь перемещения элемента поверхности вдоль нормали к поверхности.

Для термодинамического анализа высокоэластичности резины достаточно рассмотреть, однако, более простой случай — однородную деформацию кубика единичной массы вдоль осей координат, параллельных ребрам кубика. Единица массы выбирается произвольно.

Обозначим три оси координат индексами 1, 2, 3. Нормально к граням кубика приложены растягивающие (или сжимающие) силы  $p_1, p_2, p_3$  (рис. III.4). В деформированном состоянии площади граней единичного кубика обозначим  $s_1, s_2, s_3$ , а в недеформированном  $s_0$ . Нормаль  $\vec{n}$  направлена от поверхности наружу. Если внешние силы  $p_i$  направлены по нормали (силы растяжения), то они считаются положительными.

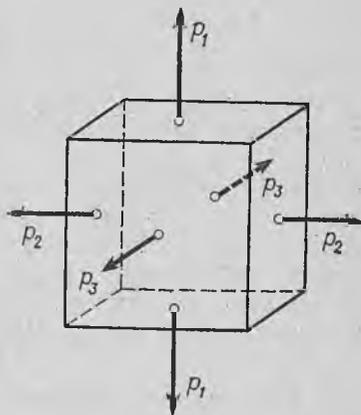


Рис. III.4. Образец резины в виде единичного кубика, подвергнутый действию растягивающих сил по трем осям координат.

Обозначая напряжения  $\sigma'_i = p_i/s_i$ , где  $i = 1, 2, 3$ , получим:

$$\delta A = - \sum_{i=1}^3 \sigma'_i s_i \cdot 2 dn_i$$

Пусть из трех компонентов напряженного состояния  $\sigma'_3$  наименьшее по абсолютной величине. Введем новые величины напряжений  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  таким образом, чтобы  $\sigma'_i = \sigma_i + \sigma'_3$ . Очевидно,  $\sigma'_3 = -p$ , где  $p$  — всестороннее внешнее давление, положительное, когда оно направлено против нормали (всестороннее сжатие), и отрицательное в противоположном случае (всестороннее растяжение). Обозначим удлинения  $dL_i = 2dn_i$ ; тогда  $\delta A = - \sum (\sigma_i - p) s_i dL_i$  или с учетом того, что  $\sigma_3 = 0$  и  $\sum s_i dL_i = dV$ , находим:

$$\delta A = p dV - \sigma_1 s_1 dL_1 - \sigma_2 s_2 dL_2 \quad (\text{III. 18})$$

Полученная формула применима и к твердым, и к высокоэластическим телам, однако физическая природа всех ее членов одинакова лишь в первом случае. Для резины только первый член, выражающий работу против сил всестороннего сжатия, имеет «деформационную» природу, характерную для твердых тел. Последующие же два члена обусловлены совершенно иной — высокоэластической — природой деформации, связанной с перегруппировкой и ориентацией звеньев цепных молекул. Если образец имеет форму параллелепипеда, грани которого в недеформированном состоянии равны  $s_{01}$ ,  $s_{02}$ ,  $s_{03}$ , то часто удобнее использовать условное напряжение  $\bar{p}_i = P_i/s_{0i}$ . Формула для работы примет тогда вид:

$$\delta A = p dV - \bar{p}_1 s_{01} dL_1 - \bar{p}_2 s_{02} dL_2 \quad (\text{III. 19})$$

Для твердых тел, вследствие малости упругих деформаций, обычно не различают истинные и условные напряжения, так как  $s_i \approx s_{0i}$ . Для резины эти величины смешивать никоим образом нельзя.

Из полученных выражений (III.18) и (III.19) следует, что деформация резины в рассмотренном случае сводится к объемной упругой и двухмерной высокоэластической. Однако термодинамическое рассмотрение двухмерной высокоэластической деформации резины ничего принципиально нового не вносит по сравнению с рассмотрением более простого случая — одномерной высокоэластической деформации. Поэтому далее термодинамический анализ проводится в приложении к одномерной деформации резины; в этом случае формула (III.19) принимает следующий вид

$$\delta A = p dV - P dL \quad (\text{III. 20})$$

где  $p$  — давление внешней среды;  $P = \bar{p}s_0$  — внешняя сила;  $\bar{p}$  — условное растягивающее напряжение;  $L$  — длина образца резины.

Одномерное деформированное состояние данного конкретного образца резины можно характеризовать однозначно как параметрами  $P$ ,  $L$ , так и обобщенными  $\bar{p}$ ,  $\lambda$ , где  $\lambda$  — степень растяжения (относительная длина). Однако деформированное состояние резины однозначно нельзя характеризовать величинами  $P$  и  $L$ , из-за влияния на  $L$  теплового расширения резины. Поэтому дальнейшее рассмотрение мы будем вести, используя параметры  $\bar{p}$  и  $\lambda$ , однозначно описывающие деформированное высокоэластическое состояние резины. В термодинамике газа, как известно, вместо  $P$  и  $L$  применяются параметры  $p$  и  $V$ . Из этих двух параметров независимым является один.

В анализе, приводимом ниже, в качестве независимого параметра принимается деформация  $\lambda$ , однако, кроме нее состояние резины определяется еще температурой  $T$  и всесторонним давлением  $p$ . Эти три независимых параметра  $p$ ,  $T$ ,  $\lambda$  полностью определяют равновесное состояние резины, подвергнутой одномерной деформации растяжения — сжатия. Выразим формулу (III.20) через параметры  $\bar{p}$  и  $\lambda$ . Для этого запишем выражение для  $\lambda$

$$\lambda = \frac{L}{L_0(p, T)}$$

где  $L_0$  — длина образца (или рассматриваемой части его) в недеформированном состоянии, зависящая от давления и температуры. Отсюда  $dL = L_0 d\lambda + \lambda dL_0$ . Учитывая также, что  $P = s_0 \bar{p}$  и  $V_0 = s_0 L_0$ , где  $V_0$  — удельный объем в недеформированном состоянии, получим

$$\delta A = p dV - V_0 \bar{p} d\lambda - V_0 \bar{p} \lambda \beta dT + V_0 \bar{p} \lambda k dp \quad (\text{III. 21})$$

где коэффициент линейного термического расширения  $\beta = L_0^{-1} (\partial L_0 / \partial T)_p$  и коэффициент «линейного сжатия»  $k = -L_0^{-1} (\partial L_0 / \partial p)_T$  относятся к недеформированному состоянию ( $\lambda = 1$ ). Поэтому  $\beta$  и  $k$  — константы, не зависящие от  $\lambda$  (коэффициент объемного сжатия  $K \approx 3k$ ).

### § 5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И ПРИРОДА ВЫСОКОЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ ГИБКОЦЕПНОГО СЕТОЧНОГО (МИКРОСЕТОЧНОГО) ПОЛИМЕРА

Характеристической функцией от аргументов  $p$ ,  $T$  и  $\lambda$ , является термодинамический потенциал Гиббса  $G(p, T, \lambda) = U - TS + pV$ , где  $U$ ,  $S$ ,  $V$  — полная удельная энергия, энтропия и объем резины. Учитывая общее термодинамическое соотношение для равновесных процессов  $dU = TdS - \delta A$  и выражение (III. 21), получим:

$$dG = -\{S - V_0 \bar{p} \lambda \beta\} dT + \{V - V_0 \bar{p} \lambda k\} dp + V_0 \bar{p} d\lambda \quad (\text{III. 22})$$

Для упрощения записи введем обозначение:

$$V_0 \bar{p} \lambda = a \quad (\text{III. 23})$$

Из выражения (III. 22) следуют очевидные соотношения:

$$V_0 \bar{p} = \left( \frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{p, T} = \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_{p, T} - T \left( \frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{p, T} + p \left( \frac{\partial V}{\partial \lambda} \right)_{p, T} \quad (\text{III. 24})$$

Далее из условия  $\frac{\partial}{\partial \lambda} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \lambda} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{p, T}$  находим:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{p, T} = - \left( \frac{\partial V_0 \bar{p}}{\partial T} \right)_{p, \lambda} + \beta \left( \frac{\partial a}{\partial \lambda} \right)_{p, T} \quad (\text{III. 25})$$

Наконец, из условия  $\frac{\partial}{\partial \lambda} \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \lambda} = \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{p, T}$  находим:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial \lambda} \right)_{p, T} = \left( \frac{\partial V_0 \bar{p}}{\partial p} \right)_{T, \lambda} + K \left( \frac{\partial a}{\partial \lambda} \right)_{p, T} \quad (\text{III. 26})$$

Представим энтропию в виде слагаемых  $S_1$  и  $S_2$  так, чтобы:

$$\left( \frac{\partial S_1}{\partial \lambda} \right)_{p, T} = - \left( \frac{\partial V_0 \bar{p}}{\partial T} \right)_{p, \lambda}; \quad \left( \frac{\partial S_2}{\partial \lambda} \right)_{p, T} = \beta \left( \frac{\partial a}{\partial \lambda} \right)_{p, T} \quad (\text{III. 27})$$

Точно так же поступим с объемом  $V = V_1 + V_2$ , где

$$\left( \frac{\partial V_1}{\partial \lambda} \right)_{p, T} = \left( \frac{\partial V_0 \bar{p}}{\partial p} \right)_{T, \lambda}; \quad \left( \frac{\partial V_2}{\partial \lambda} \right) = K \left( \frac{\partial a}{\partial \lambda} \right)_{p, T} \quad (\text{III. 28})$$

Из этого соотношения следует, что  $V_2 = KV_0\bar{p}\lambda$ . Поэтому  $V_2$  в недеформированном состоянии, когда  $\bar{p} = 0$ , также обращается в нуль. Следовательно, при  $\bar{p} = 0$   $V_1 = V_0$ . Внутренняя энергия  $U = U_1 + U_2$  и как это следует из подстановки (III.25) и (III.26) в (III.24):

$$\left(\frac{\partial U_1}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = V_0\bar{p} - T\left(\frac{\partial V_0\bar{p}}{\partial T}\right)_{p,\lambda} - p\left(\frac{\partial V_0\bar{p}}{\partial p}\right)_{T,\lambda} \quad (\text{III. 29})$$

$$\left(\frac{\partial U_2}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = \beta T\left(\frac{\partial a}{\partial \lambda}\right)_{p,T} - Kp\left(\frac{\partial a}{\partial \lambda}\right)_{p,T} \quad (\text{III. 30})$$

Как видно,  $S_2$ ,  $V_2$ ,  $U_2$  непосредственно связаны с тепловым расширением и сжимаемостью резины и исчезают, если положить  $\beta = 0$  и  $K = 0$ .

Учитывая, что из уравнений (III.27), (III.28) и (III.30) следует тождество

$$\left(\frac{\partial U_2}{\partial \lambda}\right)_{p,T} - T\left(\frac{\partial S_2}{\partial \lambda}\right)_{p,T} + p\left(\frac{\partial V_2}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = 0$$

после подстановки в уравнение (III.24) находим:

$$V_0\bar{p} = \left(\frac{\partial U_1}{\partial \lambda}\right)_{p,T} - T\left(\frac{\partial S_1}{\partial \lambda}\right)_{p,T} + p\left(\frac{\partial V_1}{\partial \lambda}\right)_{p,T} \quad (\text{III. 31})$$

Полученное выражение является уравнением состояния резины  $\bar{p} = \bar{p}(p, T, \lambda)$ , записанным в виде, удобном для анализа. Смысл входящих в него величин  $U_1$ ,  $S_1$ ,  $V_1$  будет пояснен ниже.

По аналогии с идеальным газом, идеальной резиной можно считать ту, у которой высокоэластичность обусловлена только изменением энтропии. Для идеальной резины, следовательно:

$$\left(\frac{\partial U_1}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = 0; \quad \left(\frac{\partial V_1}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = 0; \quad \bar{p} = -\frac{T}{V_0}\left(\frac{\partial S_1}{\partial \lambda}\right)_{p,T} \quad (\text{III. 32})$$

Так как всегда \* член  $(dU_2/d\lambda)_{p,T} \neq 0$ , независимо от того, какую физическую природу имеет деформация резины (энтропийную или энергетическую), поэтому и  $(dU/d\lambda)_{p,T} \neq 0$ , включая также идеальную резину. Вследствие этого соотношение (III.24) неприменимо для анализа идеальной резины.

Соотношение для опытной проверки идеальности резины можно получить из уравнения (III.31). Прежде всего, объемным членом в выражении (III.31) можно пренебречь как весьма малым. Так как  $V_2 = KV_0\bar{p}\lambda$  мало, то  $V_1 \simeq V$ , где  $V$  — реальный объем деформированной резины. Оценка показала, что можно считать  $(dV/d\lambda)_{p,T} = 0$  с точностью, лежащей за пределами ошибок эксперимента. Столь же малым поэтому является и член  $(dV_1/d\lambda)_{p,T}$ , который в дальнейшем можно не учитывать. Это означает, что резину при растяжении можно считать несжимаемой

\* За исключением случаев, не имеющих практического значения. Например, из уравнения (III.30) имеем  $(\partial U_2/\partial \lambda)_{p,T} = (\partial U/\partial \lambda)_{p,T}(\beta T - Kp)$ . Для атмосферного давления  $9,81 \cdot 10^4$  Па, учитывая для резины значения  $K = 10$  Па<sup>-1</sup> и  $\beta = 2 \cdot 10^{-4}$  град<sup>-1</sup>, получим, что  $(\partial U_2/\partial \lambda)_{p,T} \simeq 0$  только при 0,05 К.

(условие аффинности деформации). Выражение (III.29) упрощается:

$$\left(\frac{\partial U_1}{\partial \lambda}\right)_{p, T} = V_0 \bar{p} - T \left(\frac{\partial V_0 \bar{p}}{\partial T}\right)_{p, T} \quad (\text{III. 33})$$

причем в правой части стоят члены, поддающиеся измерению на опыте. Это соотношение позволяет на основе эксперимента решить вопрос о степени идеальности резины. Такой эксперимент и анализ\* с применением (III.33) показал, что в отсутствие кристаллизации при растяжении ненаполненная резина ведет себя как идеальная почти до разрыва (рис. III.5), т. е.  $(dU_1/d\lambda)_{p, T} = 0$ . После замены в формуле (III.32) энтропийного члена посредством выражения (III.27) получим для идеальной резины:

$$V_0 \bar{p} = T \left(\frac{\partial V_0 \bar{p}}{\partial T}\right)_{p, \lambda}; \quad \frac{\partial \ln V_0 \bar{p}}{\partial \ln T} = 1$$

Поскольку из равенства  $(dV_1/d\lambda)_{p, T} = 0$  и первого соотношения (III.28) следует, что  $V_0 \bar{p}$  не является функцией давления  $p$ , получаем  $\ln V_0 \bar{p} = \ln T + \ln \varphi(\lambda)$ , где  $\varphi(\lambda)$  — некоторая произвольная функция деформации. Отсюда  $V_0 \bar{p} = T \varphi(\lambda)$ . Таким образом, состояние идеальной резины описывается следующим уравнением

$$\bar{p} = \frac{T}{V_0(p, T)} \varphi(\lambda) \quad (\text{III. 34})$$

где  $\varphi(\lambda)$  — некоторая функция.

Иногда удобно условное напряжение  $\bar{p}$  заменить истинным  $\sigma$ . Между ними при условии  $(dV/d\lambda)_{p, T} = 0$  существует простая связь:  $\sigma = \lambda \bar{p}$ . Учитывая это, получим:

$$\sigma = \frac{T}{V_0(p, T)} \lambda \varphi(\lambda) \quad (\text{III. 35})$$

Из опыта и расчета следует, что ниже предела пропорциональности (100—200% растяжения) наблюдается следующий простой закон равновесной деформации резины при растяжении

$$\sigma \approx E_\infty (\lambda - 1); \quad \bar{p} = E_\infty \left(1 - \frac{1}{\lambda}\right) \quad (\text{III. 36})$$

где равновесный модуль  $E_\infty$  является функцией температуры и давления, что согласуется с формулой (III.35).

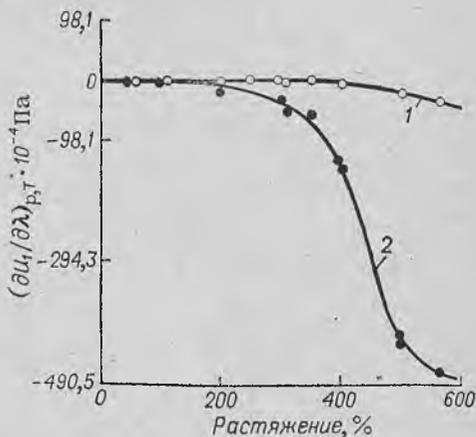


Рис. III.5. Кривые, демонстрирующие роль внутренней энергии при деформации резины из натурального каучука:

1 — кристаллизация отсутствует (80° C); 2 — при кристаллизации, возникающей в условиях растяжения (25° C).

\* Бартенев Г. М. ЖЭТФ, 1953, т. 25, с. 225—234.

В гл. IV будет показано, что имеются и более точные уравнения деформации, выведенные из статистической теории высокоэластической деформации.

Чтобы вскрыть физический смысл величин  $U_1, S_1$ , определяющих уравнение состояния резины, рассмотрим воображаемую резину без теплового расширения ( $\beta = 0$ ) и сжимаемости ( $K = 0$ ). Для нее  $U_1 = U, S_1 = S$  и соотношения (III.24) и (III.31) совпадают. В этом случае под  $U$  и  $S$  следует понимать конфигурационные энергию и энтропию, обусловленные изменением конформации молекулярных цепей при высокоэластической деформации. (Напомним, что изменение конформаций цепей при деформации приводит к изменению конфигурации системы в целом). Для реальной резины с тепловым расширением и сжимаемостью роль конфигурационных функций состояния играют  $U_1$  и  $S_1$ . Это следует из того, что нарастание высокоэластичности резины определяется изменением  $U_1$  и  $S_1$ , а условием идеальности является не  $(\partial U/\partial \lambda)_{p,T} = 0$ , а  $(\partial U_1/\partial \lambda)_{p,T} = 0$ .

Что касается энтропии  $S_2$ , то эта величина не имеет отношения к нарастанию энтропийной высокоэластичности резины и поэтому не является конфигурационной. Действительно,  $(\partial S_2/\partial \lambda)_{p,T} = \beta V_0 (\partial \sigma/\partial \lambda)_{p,T} = \beta V_0 E_\infty$ , если учесть формулу (III.36). Отсюда видно, что  $(\partial S_2/\partial \lambda)_{p,T}$  не изменяется при изменении конформации цепей и вообще не меняет знака при переходе от сжатия к растяжению, тогда как  $\bar{p}$  вместе с  $(\partial S_1/\partial \lambda)_{p,T}$  меняет знак.

Таким образом, термодинамический анализ и результаты опытов позволяют утверждать, что резина при малых и средних деформациях при отсутствии кристаллизации ведет себя как идеальная и ее высокоэластичность имеет энтропийную природу. Это можно утверждать, по крайней мере в пределах ошибок эксперимента, т. е. с точностью в несколько процентов. Наличие теплового расширения приводит к тому, что напряжение, как это видно из формулы (III.34), не вполне строго пропорционально температуре. Для опытной проверки идеальности резины термодинамическое соотношение (III.33) является более удобным и корректным, нежели часто встречающееся:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{p,T} = P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{p,T}$$

Следовательно, прежнее определение идеальности  $(\partial U/\partial L)_{p,T} = 0$  ошибочно, так как  $(\partial U/\partial L)_{p,T} = L_0^{-1} (\partial U/\partial \lambda)_{p,T} \neq 0$  для идеальной резины. Наличие кристаллизации при растяжении искажает идеальные свойства резины в сильной степени (см. рис. III.5).

## § 6. ЭФФЕКТ ТЕРМОЭЛАСТИЧЕСКОЙ ИНВЕРСИИ

Явление термоэластической инверсии состоит в том, что наклон кривых  $P = f(T)$  при  $L = \text{const}$  меняет свой знак с отрицательного на положительный при увеличении длины  $L$  (при растяжении). Точка инверсии, для которой  $(\partial P/\partial T)_{p,T} = 0$ , наблюдается для резин при 7—10%-ых растяжениях (рис. III.6).

В связи с этим, казалось бы, имеется противоречие между тем, что установлено в предыдущем разделе о идеальности резины при малых и средних растяжениях и явлением инверсии. Однако это противоречие легко разъясняется.

Хотя некоторые исследователи правильно трактуют явление инверсии как эффект теплового расширения, однако до сих пор не кончившаяся дискуссия показывает, что еще распространен взгляд, который связывает наличие производной  $(\partial P/\partial T)_{p,L} < 0$  с существованием чисто упругой и отсутствием высокоэластичной деформации при малых растяжениях. На самом же деле, для идеальной резины, у которой при малых растяжениях деформация также является высокоэластической, не  $(\partial P/\partial T)_{p,L}$ , а  $(\partial \bar{p}/\partial T)_{p,\lambda}$  должна быть всегда положительная ( $\bar{p}$  — условное напряжение, рассчитанное на начальное поперечное сечение образца).

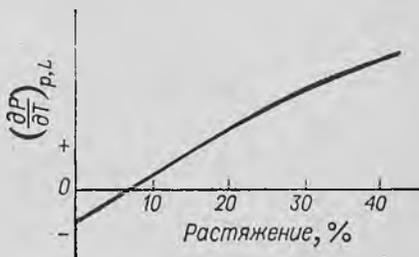


Рис. III.6. Изменение температурного коэффициента растягивающей силы с увеличением заданного растяжения для резины.

Действительно, на опыте всегда  $(\partial \bar{p}/\partial T)_{p,\lambda} > 0$  и инверсия для параметров  $\bar{p}$  и  $T$  при  $\lambda = \text{const}$  отсутствует. Это вытекает также из уравнения идеальной резины (III.34), которое после дифференцирования принимает следующий вид\*:

$$\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial T}\right)_{p,\lambda} = \frac{\varphi(\lambda)}{V_0(p, T)} \left(1 - \frac{1}{V_0} \cdot \frac{\partial V_0}{\partial T} T\right) \approx \frac{\varphi(\lambda)}{V_0(p, T)} (1 - 3\beta T)$$

Так как при растяжении  $\bar{p} > 0$ , то и  $\varphi(\lambda) > 0$  при всех  $\lambda > 0$ . Поэтому для всех растяжений  $(\partial \bar{p}/\partial T)_{p,T} > 0$ , если температура  $T < 1/3\beta = 1400^\circ\text{C}$ , т. е. практически всегда, так как граница химического разложения существующих резин  $\sim 200^\circ\text{C}$ .

Явление инверсии вытекает из уравнения состояния (III.34), если рассмотреть вместо  $\bar{p}$  и  $\lambda$ , переменные  $P, L$ ; для образца длиной  $L_0$  и сечения  $S_0$  получаем  $V_0 = L_0 s_0$ ;  $\bar{p} = P/s_0$ ;  $\lambda = L/L_0$ . Производя в (III.34) соответствующую замену находим:

$$P = \frac{T}{L_0} \varphi\left(\frac{L}{L_0}\right) \quad (\text{III.37})$$

Из этой формулы следует, что при достаточно малых растяжениях при  $L = \text{const}$  с повышением температуры вследствие теплового расширения может быть достигнуто состояние  $L_0(p, T) = L$ . Это дает  $\varphi(1) = 0$  и  $P = 0$ . Иначе говоря, если образец деформи-

\* Из этого соотношения следует, что зависимость между  $\bar{p}$  и  $T$  не строго линейна. Количественная оценка показывает, что при увеличении температуры на  $100^\circ$  наклон кривой в этих координатах для резины должен уменьшаться на 6—7%.

рован незначительно, то сила уменьшается с увеличением температуры при  $L = \text{const}$ . Точка инверсии находится из условия  $(\partial P / \partial T)_{p, L} = 0$ . Например, из формулы (III.37) с учетом выражения (III.36) можно получить уравнение для точки инверсии  $\lambda = L/L_0 = (1 - \beta T)^{-1}$ . Для  $\sim 300$  К и коэффициента линейного расширения, равного  $2,3 \cdot 10^{-4}$  град $^{-1}$  (по Беккедалю) для резины (натуральный каучук) при этой температуре точка инверсии появляется при  $\lambda = 1,085$ , что соответствует растяжению 8,5%.

Таким образом, явление термоэластической инверсии объясняется выбором параметров  $P$  и  $L$ , а не отклонением резины от идеальности при малых растяжениях.

### § 7. ИНВЕРСИЯ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ПРИ ДЕФОРМАЦИИ РЕЗИНЫ

Явление инверсии теплового эффекта состоит в том, что при быстрых адиабатических растяжениях тепловой эффект меняет знак при переходе от малых к большим деформациям (при

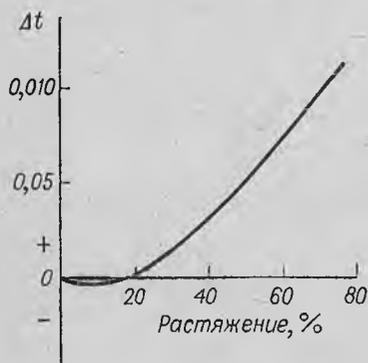


Рис. III.7. Изменение температуры образца резины при адиабатическом растяжении.

15—20% растяжения); относится оно к неравновесным деформациям. При малых деформациях теплота поглощается, а при больших выделяется [14, с. 51], что выражается в слабом самопроизвольном охлаждении, а затем в нагревании образца резины при адиабатическом растяжении (рис. III.7). Этот эффект противоположен наблюдаемому охлаждению твердых тел при адиабатическом растяжении.

Обратимся вначале к равновесному растяжению идеальной резины. Из уравнения (III.32) следует, что  $(dS_1/d\lambda)_{p, T} < 0$ , так как при растяжении  $\bar{p} > 0$ . Поэтому должно быть  $\delta Q = TdS < 0$  при всех растяжениях  $\lambda > 0$ . Следовательно, как при малых, так и при больших растяжениях резины теплота должна выделяться и образец резины нагреваться. Если внутренняя энергия не изменяется (идеальная резина), то теплота, выделенная при деформации, согласно уравнению (III.1) равна работе внешних сил. При изотермической равновесной деформации выделенная теплота ( $-\delta Q$ ) пропорциональна изменению энтропии ( $-TdS$ ). Если внутренняя энергия изменяется (реальная резина), то теплота, выделенная при деформации, равна разности между работой внешних сил и изменением внутренней энергии.

Так как тепловые эффекты при деформации резин незначительны, то их трудно измерять. Обычно предпочитают поэтому рассчитывать тепловой эффект по изменению температуры при адиабатической (быстрой) деформации. При адиабатических условиях

энтропия не меняется ( $dS = 0$ ), а теплота, выделенная системой, идет на увеличение внутренней энергии, сопровождаемое увеличением температуры,  $\delta Q = C_L dT$ , где  $C_L$  — теплоемкость резины при постоянной длине  $L$ . Изменение температуры дается термодинамическим соотношением

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = -\frac{1}{C_L} \left(\frac{\partial Q}{\partial L}\right)_T = -\frac{T}{C_L} \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T$$

где  $(\partial Q/\partial L)_T$  — теплота изотермического растяжения. Это соотношение дает связь между изменением температуры при увеличении длины образца резины на  $dL$  и тепловым эффектом. Изменение температуры при достаточно быстром (адиабатическом) растяжении от  $L_0$  до  $L$  равно

$$\Delta T = -\frac{T}{C_L} \int_{L_0}^L \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T dL$$

Наблюдаемый эффект инверсии (см. рис. III.7) объясняется неравновесностью процесса при быстром растяжении резины, когда в начале деформации ее упругая составляющая может иметь заметную величину по сравнению с высокоэластической. При равновесной же деформации резины упругая составляющая ее имеет ничтожную величину, примерно равную 0,05% от высокоэластической составляющей. При анализе в предыдущих разделах этой упругой составляющей деформации резины мы пренебрегали.

В предельном случае при очень быстром растяжении, когда молекулярные цепи еще не успели из-за внутреннего трения выпрямиться, деформация в начальный момент может носить преимущественно упругий характер, связанный с изменением расстояния между атомами. Эта деформация сопровождается возрастанием энтропии и, следовательно, поглощением теплоты.

Вследствие сказанного, наблюдаемая инверсия теплового эффекта не исключает термодинамического определения идеальности резины. Близость многих реальных резин к идеальной при медленных (равновесных) деформациях несколько нарушается при быстрых деформациях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой главе была представлена классическая версия термодинамики каучукоподобной эластичности, не претерпевшая существенных изменений за последние 20 лет. Подобная «стабильность» теории обусловлена тем, что на опыте относительно легко реализовать описанные выше условия «идеальности» резины. По существу, каучукоподобная эластичность в своем энтропийном варианте (а это и есть идеальный вариант) вполне аналогична упругости газов. Некоторые геометрические трансформации — замена всестороннего сжатия растяжением, с соответствующей заменой давления на растягивающее напряжение, при соблюдении условий аффинности деформации, позволяют в полной мере использовать и математический формализм, следующий из указанной

фундаментальной аналогии. Заметим, что формализм этот охватывает как собственно термодинамику, так и механику: в механические модели для описания энтропийной высокоэластичности вполне позволительно вводить вместо привычных элементов Максвелла и Фойхта поршневые элементы, имитирующие сжатие и разрежение газов.

Рассмотренные в конце этой главы отклонения от идеальности — два типа инверсий — легко интерпретируются с термокинетических позиций, что рекомендуется читателям для упражнения проделать самостоятельно. Разумеется, при этом должны получиться те же результаты, к которым мы пришли в § 6 и § 7 более «старомодным» образом. Однако указанные термокинетические эффекты относительно слабы и не идут в сравнение с эффектами возникновения жесткости при быстрых воздействиях, рассмотренных в гл. II. Гораздо важнее другое (чему, собственно, и была посвящена настоящая глава): *именно в приближении идеальности, в силу энтропийной природы высокоэластичности, резины могут проявлять свойства, присущие сразу трем агрегатным состояниям.* При растяжении они сходны и с жидкостями, и с газами. При всестороннем сжатии они неотличимы от обычных твердых тел, а при одномерном сжатии у них появляется удивительная анизотропия свойств (в отличие от одномерного или даже двухмерного растяжения): в направлении сжатия они твердоподобны, а в двух перпендикулярных (одном — если пользоваться цилиндрическими координатами) — по-прежнему высокоэластичны.

Еще раз подчеркнем, что речь идет о равновесных свойствах резин, не осложненных кинетическими эффектами. По-видимому, впервые с подобных позиций исключительность свойств резин была описана Я. И. Френкелем (1945 г.) [18, гл. VIII, § 7].

Необходимо упомянуть о сравнительно недавно обнаруженном другом эффекте, также трактуемом в рамках классической термодинамики и получившем название «энергетической высокоэластичности». Суть эффекта заключается в том, что многие (вероятно, почти все) гибкоцепные полимеры, способные к образованию кристаллических морфоз типа сферолитов, способны и к проявлению больших (хотя и не столь больших, как «классические» каучуки и резины) ~100% -обратимых деформаций чисто энергетической, точнее энталпийной природы. Примечательно, что деформации эти возникают при  $-70^{\circ}\text{C}$  и даже при погружении кристаллического полимера, например, полипропилена, в жидкий азот.

По-видимому, первую корректную трактовку этого эффекта предложил Петерлин\*, рассматривая общепринятую модель кристаллоаморфных полимеров, в которой незакристаллизованные цепи в межкристаллитных областях играют роль своего рода «пружин». В силу выполненной в гл. I «отбраковки» мы не будем останавливаться на этом эффекте.

\* Peterlin A. Пластическая деформация полимерных тел с волокнистой структурой. Препринты международрн, симпоз. по хим, волокнам. Калинин, 1974, № 7, с. 39—72.

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

### § 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Особенность статистической физики полимеров — практическая неизбежность суперпозиции статистики (и термодинамики) больших и малых систем. Иногда — при анализе фазовых превращений — эта суперпозиция выступает явным образом. В других случаях, в рамках конкретного эксперимента или подхода, она может оказаться скрытой, но ее легко «проявить», используя описанные в гл. II принципы воздействия на систему разных скоростей или частот; при этом будут «включаться» релаксаторы различной природы и связанные с ними разные уровни структурной организации.

Однако при анализе каучукоподобной эластичности с позиций статистической физики мы можем почти избавиться от рассматриваемой суперпозиции и вести весь анализ в приближении одноцепочечной модели. В самом деле, как мы уже видели, имеется два основных условия проявления высокоэластичности:

равновесная гибкость цепей, измеряемая конформационными параметрами или параметром Флори  $f$  (см. гл. I), должна быть высокой;

межцепные взаимодействия должны быть как можно более слабыми.

Второе условие реализуется во вполне определенном диапазоне температур и скоростей воздействия. Что же касается первого условия, то высокая гибкость цепей позволяет свести задачу не только к одноцепочечной модели, но и к эквивалентной сегментальной модели цепи с абсолютной свободой вращения сегментов.

Тогда с позиций статистической физики (после того, как в предыдущей главе мы уже решили задачу об энтропийной природе высокоэластичности) задача об обратимых высокоэластических деформациях решается на основе рассмотрения одной цепи, выведенной из состояния равновесия внешними силами, растягивающими ее за концы, и возвращающейся к равновесию после того, как эти силы сняты.

В соответствии с нашими отправными позициями (см. Предисловие авторов), мы полагаем, что читатель достаточно хорошо знаком с методами и принципами статистической физики, рассмотренными в руководствах и монографиях [12, 13, 45]; применительно к полимерам методы статистической физики рассматриваются в

фундаментальной аналогии. Заметим, что формализм этот охватывает как собственно термодинамику, так и механику: в механические модели для описания энтропийной высокоэластичности вполне позволительно вводить вместо привычных элементов Максвелла и Фойхта поршневые элементы, имитирующие сжатие и разрежение газов.

Рассмотренные в конце этой главы отклонения от идеальности — два типа инверсий — легко интерпретируются с термокинетических позиций, что рекомендуется читателям для упражнения проделать самостоятельно. Разумеется, при этом должны получиться те же результаты, к которым мы пришли в § 6 и § 7 более «старомодным» образом. Однако указанные термокинетические эффекты относительно слабы и не идут в сравнение с эффектами возникновения жесткости при быстрых воздействиях, рассмотренных в гл. II. Гораздо важнее другое (чему, собственно, и была посвящена настоящая глава): *именно в приближении идеальности, в силу энтропийной природы высокоэластичности, резины могут проявлять свойства, присущие сразу трем агрегатным состояниям.* При растяжении они сходны и с жидкостями, и с газами. При всестороннем сжатии они неотличимы от обычных твердых тел, а при одномерном сжатии у них появляется удивительная анизотропия свойств (в отличие от одномерного или даже двухмерного растяжения): в направлении сжатия они твердоподобны, а в двух перпендикулярных (одном — если пользоваться цилиндрическими координатами) — по-прежнему высокоэластичны.

Еще раз подчеркнем, что речь идет о равновесных свойствах резин, не осложненных кинетическими эффектами. По-видимому, впервые с подобных позиций исключительность свойств резин была описана Я. И. Френкелем (1945 г.) [18, гл. VIII, § 7].

Необходимо упомянуть о сравнительно недавно обнаруженном другом эффекте, также трактуемом в рамках классической термодинамики и получившем название «энергетической высокоэластичности». Суть эффекта заключается в том, что многие (вероятно, почти все) гибкоцепные полимеры, способные к образованию кристаллических морфоз типа сферолитов, способны и к проявлению больших (хотя и не столь больших, как «классические» каучуки и резины) ~100%-обратимых деформаций чисто энергетической, точнее энтальпийной природы. Примечательно, что деформации эти возникают при  $-70^{\circ}\text{C}$  и даже при погружении кристаллического полимера, например, полипропилена, в жидкий азот.

По-видимому, первую корректную трактовку этого эффекта предложил Петерлин\*, рассматривая общепринятую модель кристаллоаморфных полимеров, в которой незакристаллизованные цепи в межкристаллитных областях играют роль своего рода «пружин». В силу выполненной в гл. I «отбраковки» мы не будем останавливаться на этом эффекте.

\* Peterlin A. Пластическая деформация полимерных тел с волокнистой структурой. Препринты международн. симпоз. по хим. волокнам. Калинин, 1974, № 7, с. 39—72.

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

### § 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Особенность статистической физики полимеров — практическая неизбежность суперпозиции статистики (и термодинамики) больших и малых систем. Иногда — при анализе фазовых превращений — эта суперпозиция выступает явным образом. В других случаях, в рамках конкретного эксперимента или подхода, она может оказаться скрытой, но ее легко «проявить», используя описанные в гл. II принципы воздействия на систему разных скоростей или частот; при этом будут «включаться» релаксаторы различной природы и связанные с ними разные уровни структурной организации.

Однако при анализе каучукоподобной эластичности с позиций статистической физики мы можем почти избавиться от рассматриваемой суперпозиции и вести весь анализ в приближении одноцепочечной модели. В самом деле, как мы уже видели, имеется два основных условия проявления высокоэластичности:

равновесная гибкость цепей, измеряемая конформационными параметрами или параметром Флори  $f$  (см. гл. I), должна быть высокой;

межцепные взаимодействия должны быть как можно более слабыми.

Второе условие реализуется во вполне определенном диапазоне температур и скоростей воздействия. Что же касается первого условия, то высокая гибкость цепей позволяет свести задачу не только к одноцепочечной модели, но и к эквивалентной сегментальной модели цепи с абсолютной свободой вращения сегментов.

Тогда с позиций статистической физики (после того, как в предыдущей главе мы уже решили задачу об энтропийной природе высокоэластичности) задача об обратимых высокоэластических деформациях решается на основе рассмотрения одной цепи, выведенной из состояния равновесия внешними силами, растягивающими ее за концы, и возвращающейся к равновесию после того, как эти силы сняты.

В соответствии с нашими отправными позициями (см. Предисловие авторов), мы полагаем, что читатель достаточно хорошо знаком с методами и принципами статистической физики, рассмотренными в руководствах и монографиях [12, 13, 45]; применительно к полимерам методы статистической физики рассматриваются в

работах [1, 7, 9, 26, 35]. Мы не будем также останавливаться на подробностях «извлечения» тех сведений о структуре макромолекул, которые были собраны в гл. I, на основе термодинамики и статистики растворов [1, 10, 46].

Два основных условия проявления высокоэластичности вполне отражают природу вещей. В реальной молекуле вполне свободного вращения звеньев вокруг валентных связей нет из-за обменных взаимодействий боковых атомов или групп. Дополнительное торможение свободного вращения происходит при взаимодействиях звеньев смежных цепей (при точном рассмотрении, по видимому, недостаточно учесть корреляцию взаимодействий трех соседних цепей).

Мы видели уже в гл. I, что большую часть времени связи хребта цепи проводят в положениях, соответствующих минимумам энергии и отвечающих одному *транс*- и двум *гаш*-поворотным изомерам (ротамерам). По Волькенштейну [7, с. 169], развившему поворотнo-изомерную теорию гибкости полимеров, макромолекулу можно приближенно рассматривать как смесь поворотных изомеров; внутреннее вращение при этом представляет собой переходы от одних к другим поворотным изомерам. Процесс растяжения полимера состоит в его поворотной изомеризации. Он сопровождается, во-первых, перераспределением поворотных изомеров звеньев цепи без изменения их полного набора и, во-вторых, изменением набора поворотных изомеров, когда происходит переход от свернутых *гаш*-изомеров к *транс*-изомерам. Первое связано с изменением энтропии цепи, но не ее внутренней энергии, второе — с изменением обеих функций.

Таким образом, природа высокоэластической деформации не является чисто энтропийной. Наряду с энтропийным фактором должен существовать и «энергетический», который не следует путать с рассмотренным в конце гл. III. Однако, несмотря на наличие энергетической составляющей полной силы, действующей в цепи, справедлива формула, полученная без учета изменения энергии при растяжении. Это означает, что возникающая в цепи «энергетическая сила» компенсируется равной по величине и противоположной по знаку добавочной энтропийной составляющей, возникающей вследствие изменения набора поворотных изомеров. Последняя связана с энтропией смещения поворотных изомеров. Увеличение числа менее устойчивых поворотных изомеров увеличивает энтропию смещения и внутреннюю энергию, а увеличение числа более устойчивых поворотных изомеров уменьшает энтропию смещения и внутреннюю энергию. Поэтому возникающая при растяжении энергетическая и добавочная энтропийная составляющие должны иметь противоположные знаки.

Сказанное позволяет заключить, что высокая эластичность в полимерных сетках в основном имеет энтропийное происхождение. Как мы видели (гл. III), термодинамический анализ высокой эластичности и сравнение с экспериментом подтверждают этот вывод.

## § 2. СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

Рассмотрим теперь некоторые подробности (опущенные в гл. I), касающиеся количественного описания гибкости макромолекул с помощью конформационных характеристик.

Для экспериментального изучения свойств отдельных макромолекул обычно берут очень разбавленный раствор полимера, что практически устраняет взаимодействие макромолекул между собой. Основная величина, характеризующая размеры цепи, — расстояние между ее концами  $h$ . Это же расстояние можно характеризовать переменным (точнее, мгновенным) вектором  $\vec{h}$ , соединяющим эти концы (рис. IV.1). Мы уже показали в гл. I (персистентная модель), что с уменьшением гибкости растет среднее значение  $h$ , но уменьшается «податливость» макромолекулы, т. е. способность увеличивать размеры при воздействии внешних сил. Во избежание все еще продолжающейся путаницы напомним, что форма свободной гибкоцепной макромолекулы всегда одна: это статистический клубок, однако размеры его непрерывно изменяются. Если с помощью воображаемого устройства, жестко связанного с центром тяжести макромолекулы, фотографировать ее в течение достаточно длительного времени, то макромолекула как бы размывается по среднему объему, который принимают за координационную сферу клубка. Мерой гибкости является среднеквадратичное расстояние между концами клубка ( $\bar{h}^2$ ), которое мы в дальнейшем и должны будем вычислить.

Помимо экспериментальных методов оценки гибкости непосредственно по размерам макромолекул [9, 10, 26, 46], она может быть оценена по средней оптической анизотропии [24, т. 1, с. 669—673], среднеквадратичному дипольному моменту [24, т. 1, с. 743—754] и т. д.

При расчете средних статистических величин необходимо учитывать различные взаимодействия в полимерной цепи. Во-первых, взаимодействие соседних боковых групп цепи затормаживает вращение вокруг простых связей; такие взаимодействия называются ближними. Во-вторых, при расчете возможных конформаций цепи нужно учитывать, что разные звенья одновременно не могут находиться в одной и той же точке пространства и поэтому цепь не может пересекать самое себя. Иными словами, существует взаимодействие участков цепи, разделенных большим числом

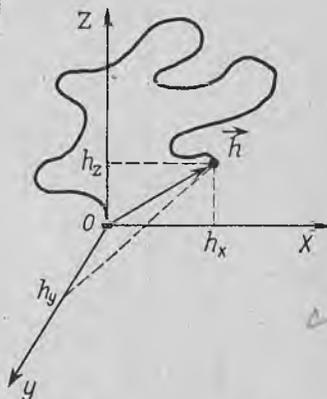


Рис. IV.1. Линейная макромолекула в декартовых координатах.

Начало координат соответствует одному из концов макромолекулы.

звеньев, которое проявляется при их сближении. Эти взаимодействия называют дальними [10, с. 25]. Поскольку последние связаны с собственным объемом звеньев, их проявление также называют объемными эффектами. Объемные эффекты вносят некоторую поправку в статистику полимерных молекул. Однако в дальнейшем мы исключаем их из рассмотрения и будем учитывать только ближние взаимодействия. Это означает, что при расчетах поперечные размеры полимерной цепочки, как весьма малые по сравнению с ее длиной, будут полагаться малой величиной. О допустимости этих предположений и пренебрежений см. [9, с. 114; 10, с. 40; 24, т. 2, с. 100—193].

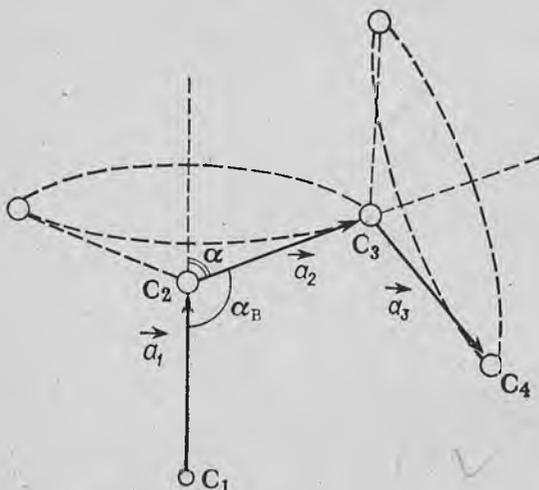
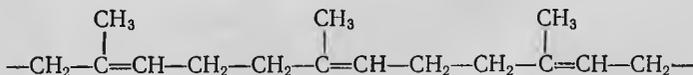


Рис. IV.2. Конусы вращения единичных связей С—С в цепочке полиэтилена.

Вернемся теперь к рассмотрению карбоцепной макромолекулы произвольной структуры, скелет которой состоит из простой углеродной цепочки, в которой соседние связи С—С находятся под валентным углом  $\alpha_B$  (рис. IV.2), где валентный угол  $\alpha_B = \pi - \alpha = 109^\circ 30'$ ; а дополнительный угол  $\alpha = 70^\circ 30'$  (ср. гл. I). Связи С—С могут вращаться друг относительно друга по конусам.

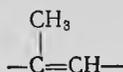
Простейшим представителем этого класса полимеров является полиэтилен  $[-CH_2-CH_2-]_n$ . Несмотря на то, что полиэтилен — типичный эластомер с низкой температурой стеклования, в твердом состоянии он обычно закристаллизован и гибкость его цепей не проявляется.

Структура цепи более сложного полимера — натурального каучука — имеет вид, представленный на рис. IV.3, а структурную формулу повторяющейся единицы мономерного звена в цепи натурального каучука записывают так:



Молекула полиэтилена устроена проще, так как каждая группа  $-CH_2-$  представляет собой повторяющуюся единицу цепи или звено, обозначенное вектором  $\vec{a}$ . В молекуле натурального каучука наряду с простыми имеются двойные связи. Последние являются

жесткими, поэтому и вся группа



жесткая и образует повторяющиеся звенья, обозначенные на рис. IV.3 векторами  $\vec{a}_i$ ,  $\vec{a}_{i+2}$  и т. д. Эти группы соединены между собой простыми связями С—С, обозначенными векторами  $\vec{a}_{i+1}$ ,  $\vec{a}_{i+3}$  и т. д., которые вращаются вокруг валентного угла по конусу. Следовательно, в молекуле натурального каучука имеется два типа векторов-звеньев: большие и малые. Сложные полимеры могут иметь набор из трех, четырех и большего числа различных типов звеньев. Только в простых цепях типа полиэтилена повторяющаяся единица совпадает со звеном. В более сложных цепях повторяющаяся единица содержит два и более звена [24, т. 2, с. 100—133].

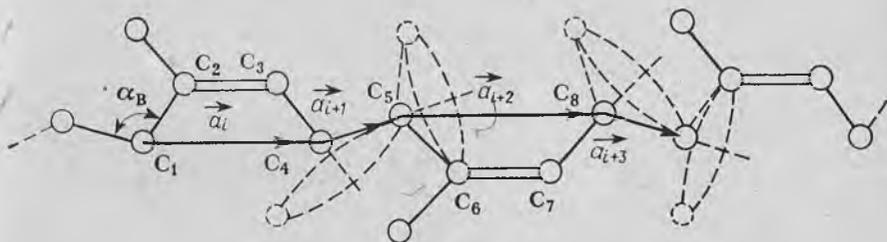


Рис. IV.3. Схема цепи натурального каучука, илюстрирующей единичные и двойные связи.

Нам необходимо определить для произвольной цепи среднее квадратичное расстояние между ее концами  $\bar{h}^2$ . Для вектора  $\vec{h}$  имеем:  $\vec{h} = \sum_{i=1}^z \vec{a}_i$ , где  $z$  — число звеньев в цепной молекуле. Далее можно записать:

$$\bar{h}^2 = (\vec{h})^2 = \sum_{i=1}^z a_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{z-1} \sum_{k=i+1}^z \vec{a}_i \vec{a}_k \quad (\text{IV.1})$$

Для упрощения задачи предположим, что все звенья одинаковы по величине (цепочка типа полиэтилена). Тогда, учитывая, что  $\vec{a}_i \vec{a}_k = a^2 \cos \theta_{ik}$ , для среднего квадратичного расстояния получим следующее выражение ( $\theta_{ik}$  — угол между векторами  $\vec{a}_i$  и  $\vec{a}_k$ ):

$$\bar{h} = a^2 + 2a^2 \sum_{i=1}^{z-1} \sum_{k=i+1}^z \overline{\cos \theta_{ik}} \quad (\text{IV.2})$$

(черта, как обычно, означает усреднение).

Очевидно, что в результате внутреннего вращения в промежуточных звеньях, соединяющих два достаточно удаленных звена  $i$

и  $k$ , направления в пространстве этих двух звеньев совершенно независимы. Только для близлежащих звеньев наблюдается определенная корреляция. Следовательно, при некотором числе звеньев  $k - i = s$  (или большем) имеем  $\overline{\cos \theta_{ik}} = 0$ .

Введем обозначение  $A_i = \sum_{k=i+1}^z \overline{\cos \theta_{ik}}$ ; отбросив все  $\overline{\cos \theta_{ik}} = 0$ , для которых  $k - i \geq s$ , находим

$$A_i = \sum_{k=i+1}^{i+s} \overline{\cos \theta_{ik}} \quad (IV.3)$$

где  $s$  — число, характеризующее жесткость цепи. Чем больше  $s$ , тем жестче цепь; для разных полимеров  $s$  различно и означает, что два звена  $i$  и  $k$ , разделенные  $s - 1$  звеньями, статистически независимы. Мы пришли, таким образом, к более строгому определению статистического элемента (сегмента Куна), уже введенного в рассмотрение в гл. I. Окончательно получаем

$$\overline{h^2} = za^2 + 2a^2 \sum_{i=1}^{z-1} A_i \quad (IV.4)$$

Для всех звеньев  $A_i = A$  имеет одинаковое значение, за исключением звеньев, лежащих на конце цепи или вблизи его, т. е. отстоящих от конца цепи ( $i = z$ ) на число звеньев, меньших  $s$ . Для полимерной цепи  $z \gg s$ ; поэтому доля звеньев, лежащих в

конце цепи, весьма мала и без существенной ошибки влиянием конца цепи можно пренебречь, считая постоянную  $A_i = A$  одинаковой для всех звеньев. Следовательно,  $\overline{h^2} = za^2 \left[ 1 - 2 \left( 1 - \frac{1}{z} \right) A \right]$ , но так как  $z \gg 1$ , то

$$\overline{h^2} = za^2 (1 + 2A) \quad (IV.5)$$

Отсюда следует, что среднеквадратичное расстояние между концами цепи  $(\overline{h^2})^{1/2}$  пропорционально корню квадратному из числа звеньев (степени полимеризации) или из молекулярной массы цепи. Из проведенного приближенного анализа уже ясно, что реальная цепочка в геометрическом плане эквивалентна линейной системе, состоящей из независимых элементов — статистических сегментов [10, с. 23; 24, т. 2, с. 100—133]. Эта модель свободносочлененных сегментов (рис. IV.4), несмотря на ее простоту, привела к полному описанию основных черт высокоэластичности полимеров в блочном состоянии.

Если бы идеальная цепь состояла из свободносочлененных жестких сегментов  $\vec{l}_i$  со свободным вращением по всем направле-

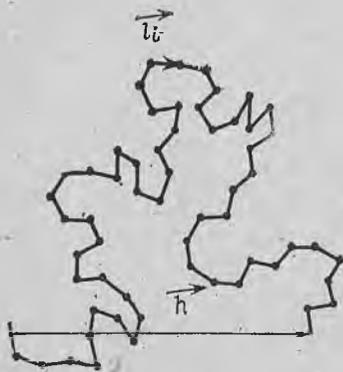


Рис. IV.4. Модель цепи из свободносочлененных сегментов.

ниям, не ограниченным валентным углом  $\alpha$  (модель свободносочлененных цепей), то все сегменты были бы статистически независимы, и поэтому  $\overline{\cos \theta_{ik}} = 0$  для всех  $i, k$ , в том числе и для соседних. Поэтому для свободносочлененных сегментов  $A = 0$  и формула (IV. 5) упрощается

$$\overline{h^2} = nl^2 \quad (\text{IV. 6})$$

где  $l$  — длина сегмента;  $n$  — число сегментов в модели цепи.

При наличии валентного угла и при свободном вращении по конусу (см. рис. IV. 2) соседние звенья не будут статистически независимыми. Так, для цепочки полиэтилена по формуле Эйринга имеем:

$$A = \frac{\cos \alpha}{1 - \cos \alpha}; \quad \overline{h^2} = za^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \quad (\text{IV. 7})$$

Учитывая, что  $\cos \alpha = 1/3$ , получим  $A = 1/2$ . Следовательно, для полиэтилена  $\overline{h^2} = 2za^2$  и  $(\overline{h^2})^{1/2} = \sqrt{2}a\sqrt{z}$ .

Формула Эйринга является приближенной, так как для предельных значений угла  $\alpha = 0$  или  $180^\circ$  очевидным образом приводит к абсурду.

Разделим теперь мысленно реальную полимерную цепь на одинаковые сегменты  $\vec{l}$ , которые статистически могут считаться независимыми. В сегмент  $\vec{l}$  входит некоторое число  $s$  звеньев  $\vec{a}_i$ , где  $s$  — такое наименьшее число, для которого предположения о статистической независимости сегментов достаточно, чтобы описать все свойства реальной цепной молекулы в пределах точности опыта.

Иногда легко найти число звеньев, входящих в сегмент ( $l = sa$ ). Так, для цепочки полиэтилена при свободном внутреннем вращении

$$\overline{h^2} = nl^2 = 2za^2 \quad (\text{IV. 8})$$

что следует из формул (IV. 5) и (IV. 6), причем здесь  $n$  — число сегментов, а  $z$  — число звеньев в реальной цепи.

Длина цепочки полиэтилена в максимально вытянутом состоянии может быть представлена в двух положениях (рис. IV. 5). В положении I ее длина  $h = 1/2za(1 + \cos \alpha)$  или  $(2/3)za$ , а в положении II  $h = za \sin(\alpha_B/2) = 0,82za$ , т. е. ее длина оказывается большей, чем в положении I. Поэтому можно записать, что максимальная длина цепочки полиэтилена равна:

$$h_{\text{макс}} = nl = 0,82za \quad (\text{IV. 9})$$

Из уравнений (IV. 8) и (IV. 9) находим  $l = 2,5a$ , т. е. сегмент макромолекулы полиэтилена содержит два с половиной звена ( $s = 2,5$ ) при условии свободного внутреннего вращения. В действительности вращение в полиэтилене заторможено и  $s \approx 8,3$  [24, т. 2, с. 100—133].

Учтем теперь заторможенность внутреннего вращения. Изобразим для этого более подробно геометрию вращения единичных углеродных связей вокруг валентного угла (рис. IV. 6). Из-за

наличия боковых привесков в цепи не все положения связи по конусу имеют одинаковую потенциальную энергию (существует энергетическая неравноправность). Силы, действующие между боковыми группами при их сближении, затормаживают вращение вокруг связей. На конусе вращения в общем случае имеется несколько максимумов и минимумов потенциальной энергии, появляющихся в результате взаимодействия боковых групп. При вращении необходимо преодолевать потенциальные барьеры. Если для этого кинетической энергии недостаточно, то происходят крутильные колебания около минимума потенциальной энергии, что и наблюдается при относительно низких температурах. Сказанное выше, строго говоря, относится к свободной молекуле, находящейся в растворе или вакууме. В конденсированном состоянии соседние

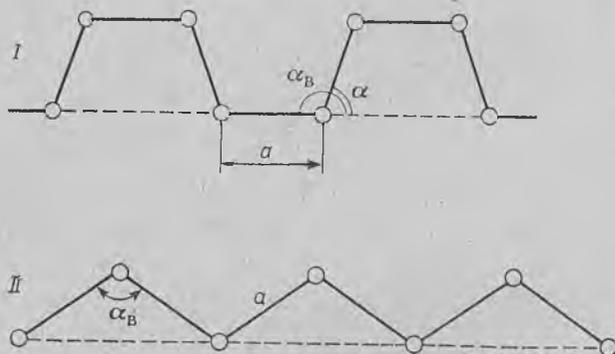


Рис. IV.5. Изображение двух возможных конформаций цепи полиэтилена в предельно выпрямленном состоянии.

молекулы оказывают дополнительное тормозящее влияние на движение рассматриваемой макромолекулы в целом и на вращения связей вокруг валентных углов.

Напомним (ср. гл. I), что барьеры вращения могут быть рассмотрены на примере низкомолекулярных соединений. Для этана  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$  структура имеет, например, вид, изображенный на рис. IV.7; каждая группа  $\text{CH}_3$  может вращаться вокруг простой связи  $\text{C—C}$ . Энергетически выгодны три конформации, одна из которых представлена на рис. IV.7, б. В этих положениях с минимумом потенциальной энергии  $U_{\text{мин}}$  атомы водорода двух групп  $\text{CH}_3$  наиболее удалены друг от друга. При повороте группы  $\text{CH}_3$  атомы водорода обеих групп сближаются и для преодоления обменных сил отталкивания необходимо затратить дополнительную энергию, а именно: энергию *активации*. Три потенциальных максимума соответствуют трем конформациям молекулы этана, возможным при полном повороте группы  $\text{CH}_3$  на  $360^\circ$ , когда атомы водорода двух групп  $\text{CH}_3$  находятся на наиболее близком расстоянии, т. е. друг против друга (этим конформациям соответствует максимальная потенциальная энергия  $U_{\text{макс}}$ ). Разность  $U_{\text{макс}}$  и  $U_{\text{мин}}$

представляет собой высоту потенциального барьера (энергию активации). Для этана в газообразном состоянии она равна 13 кДж/моль.

В гл. I мы уже показали, что именно боковые группы обуславливают заторможенность вращения, приведя в качестве примера молекулу диметилацетилена:  $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—CH}_3$ . В результате «разделения» из-за группы  $\text{—C}\equiv\text{C—}$  вращение метильных групп облегчается, а энергия активационного барьера понижается до значения  $\sim 2$  кДж/моль. Все же и для этана энергия активации еще не столь высока, чтобы при обычных температурах не происходило практически свободного вращения. Только при очень низких температурах (порядка 50 К) вращение групп  $\text{CH}_3$  «заморожено».

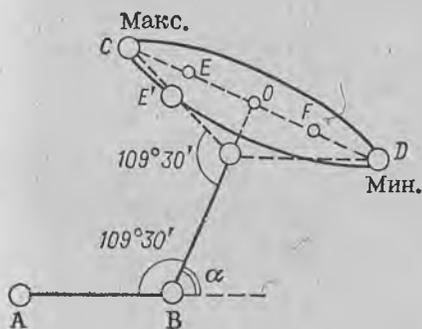


Рис. IV.6. Схема вращения единичных углеродных связей.

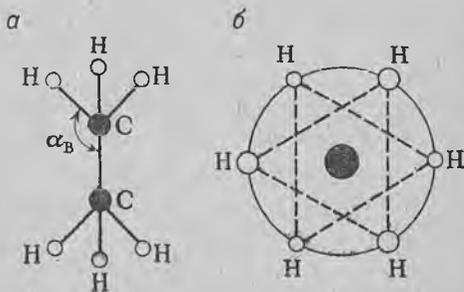


Рис. IV.7. Изображение пространственного расположения атомных групп в молекуле этана:  
а — вид сбоку; б — вид сверху.

Чтобы внести уточнения в формулу Эйринга (IV. 7), необходимо учесть заторможенность вращения; примем для простоты, что на конусе (см. рис. IV. 6) имеется один минимум (точка D) и один максимум (точка C). Таким образом, потенциальная энергия при вращении связи будет функцией угла  $\varphi$  (по конусу), причем принимается, что  $\varphi = 0$  в положении минимума (рис. IV. 8). Стандартные методы статистической физики позволяют определить вероятность  $W(\varphi)d\varphi$  того, что связь в данный момент времени находится на конусе в интервале угла от  $\varphi$  до  $\varphi + d\varphi$ :

$$W(\varphi) d\varphi = c \exp - [U(\varphi)/kT] d\varphi \quad (\text{IV. 10})$$

Пусть точка E (рис. IV. 6) — проекция точки E', в которой в данный момент находится атом на орбите конуса. В случае свободного вращения среднее положение проекции находилось бы в центре основания конуса (точка O). При отсутствии свободного вращения среднее положение проекции находилось бы ближе к минимуму (точка F), так как атом углерода задерживается там более продолжительное время. Пусть  $OF/OD = \eta$ . Величина  $\eta$  может

быть рассчитана, если известна связь между энергией активации  $\mathcal{E}_a \equiv U(\varphi)$  и углом  $\varphi$  в виде  $\mathcal{E}_a = \mathcal{E}_a(\varphi)$ . Из рис. IV.9 следует, что  $OE/OC = \cos \varphi$  и  $\overline{OE}/OC = \cos \varphi$ , но  $\overline{OE} = OF$ , поэтому:

$$\eta = \overline{\cos \varphi} = \int_{-\pi}^{+\pi} W(\varphi) \cos \varphi d\varphi \quad (\text{IV.11})$$

Формулы (IV.10) и (IV.11) применимы при наличии нескольких максимумов и минимумов. Вся сложность заключается лишь в том, чтобы знать вид функции  $\mathcal{E}_a(\varphi)$  и найти интеграл (IV.11).

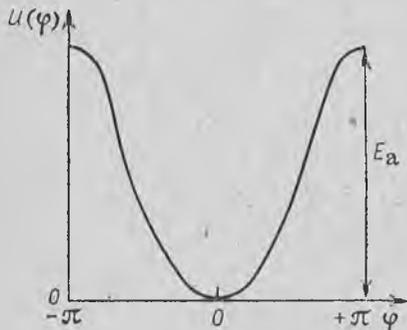


Рис. IV.8. Зависимость потенциальной энергии от угла вращения связи по конусу в простейшем случае.

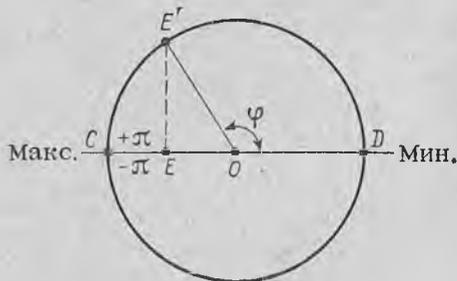


Рис. IV.9. Вид на конус вращения связи C—C вдоль оси конуса.

В следующем параграфе конформационная статистика макромолекул с учетом ближних взаимодействий будет рассмотрена более подробно.

### § 3. КОНФОРМАЦИОННАЯ СТАТИСТИКА РЕАЛЬНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ И ПОВОРОТНЫЕ ИЗОМЕРЫ

Свойства полимеров зависят от свойств отдельных макромолекул или цепей полимерных сеток, в частности, от набора различных конформаций полимерных цепей, реализуемых в тех или иных условиях. От типа реализуемых конформаций зависит и надмолекулярная структура полимера, также сильно влияющая на свойства полимеров. В связи с этим конформационная статистика — теоретическая основа физики полимеров.

Первые работы по конформационной статистике макромолекул с учетом заторможенности внутреннего вращения основывались на предположении о независимости вращений вокруг соседних единичных связей полимерной цепи. Теоретические исследования этого вопроса были начаты С. Е. Бреслером и Я. И. Френкелем\*. Они рассмотрели модель крутильных колебаний вблизи минимума

\* Бреслер С. Е., Френкель Я. И. ЖЭТФ, 1939, т. 9, с. 1094—1106.

потенциальной энергии (см. рис. IV. 8) и получили для макромолекул ( $z \gg 1$ ) формулу для цепей с сильно заторможенным внутренним вращением (параметр торможения  $\eta$  близок к единице)

$$\overline{h^2} = za^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \cdot \frac{2}{1 - \eta} \quad (1) \quad (IV. 12)$$

где  $\eta = \overline{\cos \varphi}$  — среднее значение косинуса угла внутреннего вращения [см. формулу (IV. 11)].

Затем ряд исследователей получили более общую формулу, учитывающую заторможенность вращения по конусу:

$$\overline{h^2} = za^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \cdot \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \quad (2) \quad (IV. 13)$$

Если параметр торможения  $\eta$  близок к единице, то  $1 - \eta \ll 1$  и эта формула, обычно называемая формулой Тейлора, переходит в формулу (IV. 12). Хотя формула Бреслера — Френкеля (IV. 12) выглядит как частный случай формулы Тейлора, она адекватным образом описывает молекулярные размеры полужестких цепей типа производных целлюлозы, где поворотнo-изомерный механизм гибкости перестает работать. Происходит это вблизи критического значения параметра гибкости Флори  $f$ , т. е. при  $f \approx 0,63$ .

Величина  $\eta = \overline{\cos \varphi}$  есть функция температуры, ибо от нее зависит и плотность вероятности  $W$ . При  $T \rightarrow \infty$  плотность вероятности  $W \rightarrow \text{const}$ , поэтому  $\overline{\cos \varphi} = 0$  и все положения на конусе делаются равноправными. В этом случае формула (IV. 13) переходит в формулу Эйринга. Таким образом, при относительно высоких температурах должно было бы наблюдаться практически свободное вращение, но на опыте подобная ситуация недостижима из-за начала химического разложения полимера задолго до полного преодоления потенциальных барьеров. При заторможенном вращении (относительно низкие температуры) среднеквадратичное расстояние зависит от температуры, тогда как при свободном вращении значение  $\overline{h^2}$  от температуры не зависит, так как  $\overline{\cos \varphi} = 0$ .

Если  $T \rightarrow 0$ , то  $W \rightarrow 0$  кроме состояния, соответствующего положению минимума, в котором  $W \rightarrow \infty$ . (Впрочем, при этом могут возникнуть осложнения, связанные с переходом второго рода, см. гл. II и VI). В этом состоянии связь находится в наиболее выгодном энергетическом положении, так как потенциальная энергия минимальна, а тепловое движение отсутствует; в этом положении единичная связь находится все время. Так как отсчет потенциальной энергии (см. рис. IV. 8) производится от минимума, то  $U = U_{\text{макс}} - U_{\text{мин}}$ , следовательно,  $U$  величина потенциального барьера. При достаточно низких температурах, когда  $kT \ll U$ , свободное вращение практически отсутствует и полимерная цепь будет жесткой. Связи C—C в минимуме потенциальной энергии будут совершать лишь колебательное движение (так называемые крутильные колебания углеродных связей около положения равновесия). Эти небольшие колебания обеспечивают все же некоторую

гибкость цепной молекулы. В предельном случае при  $T \rightarrow 0$ ,  $W(\varphi) = \delta(\varphi)$ , где  $\delta(\varphi)$  — дельта-функция, равная нулю всюду, кроме  $\varphi = 0$ . Учитывая условие нормировки  $\int \delta(\varphi) d\varphi = 1$  и свойство  $\delta(\varphi)$ , получим:

$$\overline{\cos \varphi} = \int_{-\pi}^{+\pi} \delta(\varphi) \cos \varphi d\varphi = \cos 0 = 1$$

Отсюда, по формуле (IV.13)  $\bar{h}^2 = \infty$ , т. е. формула (IV.13) в этом случае дает лишь качественно правильный результат; она тем точнее, чем меньше  $\eta$ .

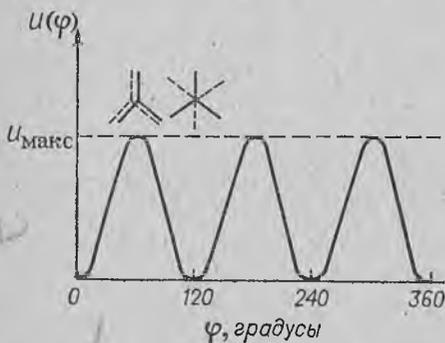


Рис. IV.10. Зависимость потенциальной энергии от угла вращения группы  $\text{CH}_3$  в молекуле этана.

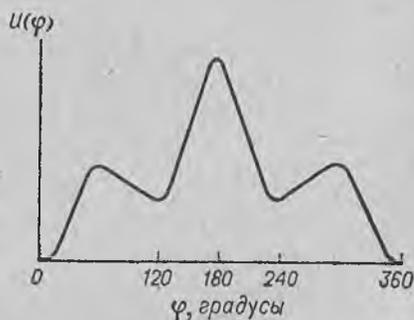


Рис. IV.11. Зависимость потенциальной энергии от угла вращения группы  $\text{CH}_2\text{Cl}$  в молекуле дихлорэтана.

Поворотнo-изомерная теория гибкости макромолекул предполагает, что в реальных молекулярных цепях на конусе вращения имеются один-два или больше минимумов с различными потенциальными энергиями. Анализ с этих позиций формулы (IV.13) показывает, что формула Тейлора относится к полимерам с симметричными привесками (полиэтилен, полиизобутилен), в которых потенциал внутреннего вращения симметричен относительно *транс*-положения (рис. IV.10 и IV.8), т. е.  $U(\varphi) = U(-\varphi)$ .

Большинство полимеров винилового ряда (полистирол, полиметилметакрилат и др.) имеют асимметричные боковые привески и их  $\bar{h}^2$  характеризуются не только  $\cos \varphi$ , но также и  $\sin \varphi$  [ср. уравнение Тейлора (IV.13), где  $\sin \varphi$  не фигурирует].

Суммарная потенциальная энергия, если считать вращения вокруг соседних единичных связей независимыми, равна:

$$U(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_z) = \sum_{i=1}^z U(\varphi_i)$$

Это уравнение не учитывает ближних взаимодействий по цепи, которые играют существенную роль. Именно количественная поворотнo-изомерная теория Волькенштейна [7, с. 169; 9, с. 257] учитывает взаимосвязь между вращением вокруг соседних связей и

рассматривает макромолекулу как одномерную кооперативную систему.

Взаимосвязь двух понятий — внутреннего вращения и поворотной изомерии — стала ясной в приложении ко многим низкомолекулярным веществам уже давно, особенно при использовании метода инфракрасной спектроскопии [47]. Поворотная изомерия и заторможенность внутреннего вращения имеют одну и ту же причину — наличие потенциальных барьеров. На заторможенность внутреннего вращения указывает также факт, что теплоемкость молекул, содержащих единичные С—С-связи, находится между значениями, характерными для вращательных и колебательных степеней свободы.]

В простейших случаях (не наблюдаемых в полимерах), если вращающаяся группа, например  $\text{CH}_3$  в молекуле этана  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ , имеет симметрию вращения с осью третьего порядка (см. рис. IV.7), то потенциальная энергия (см. рис. IV.10) не меняется при замене  $\varphi$  на угол  $\varphi \pm \frac{2}{3}\pi$  и при замене  $\varphi$  на  $-\varphi$  [угол  $\varphi$  имеет отсчет от одного из минимумов  $U(\varphi)$ ]. На рис. IV.10 показано, что максимуму соответствует затененная конформация групп  $\text{CH}_3$ , а минимуму потенциальной энергии — скрещенная конформация. Потенциальная кривая соответствует уравнению:

$$U(\varphi) = \frac{1}{2} U_{\text{макс}} (1 - \cos 3\varphi)$$

Для этана  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$   $U_{\text{макс}} = 13$  кДж/моль, но при замене одного из атомов Н на  $\text{CH}_3$ , Cl, F или CN высота потенциального барьера увеличивается на 10—30%, а для гексахлорэтана  $\text{CCl}_3\text{—CCl}_3$   $U_{\text{макс}} = 42$  кДж/моль. С увеличением длины по оси вращения высота потенциального барьера понижается от 13 кДж/моль для  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$  (длина С—С связи 0,154 нм) до 7,1 кДж/моль для  $\text{CH}_3\text{—SiH}_3$  (0,193 нм) и до 4 кДж/моль для  $\text{SiH}_3\text{—SiH}_3$  (0,234 нм) и далее практически до нуля для  $\text{CH}_3\text{—C} \equiv \text{C—CF}_3$  (0,41 нм).

Если вращающиеся группы не имеют оси симметрии третьего порядка, то зависимость потенциальной энергии от угла  $\varphi$  описывается более сложно. На кривой потенциальной энергии имеются различные по глубине минимумы. Относительным минимумам потенциальной кривой соответствуют различные взаимные расположения валентно не связанных атомов или групп, т. е. различные конформации звеньев и цепи в целом. Им соответствуют различные потенциальные энергии в минимумах и, соответственно, различные поворотные изомеры или ротамеры. Например, в уже рассмотренном (гл. I) 1,2-дихлорэтано, кривая потенциальной энергии которого схематически изображена на рис. IV.11, а структура представлена на рис. IV.12, поворотные изомеры соответствуют скрещенным конформациям при  $\varphi$ , равном 0, 120 и 240°. Транс-конформация при  $\varphi = 0$ , в которой атомы хлора удалены друг от друга на максимальное расстояние, имеет потенциальную энергию меньшую, чем свернутые (*гош*)-конформации при  $\varphi = 120$  и 240°.

Внутреннее вращение — это процесс, состоящий из крутильных колебаний внутри потенциальных минимумов с перескоками время от времени между поворотными изомерами. Для молекулы этана с высотой барьера 13 кДж/моль частота перескоков равна при 20°C примерно  $10^{10}$  с<sup>-1</sup>, что практически воспринимается как свободное вращение. Равновесные свойства молекул (такие, как дипольный момент, оптическая активность, форма макромолекул и т. д.), представляют собой результат усреднения по всем поворотным изомерам. Отдельные молекулярные характеристики, проявляющиеся за время, меньшее времени жизни поворотных изо-

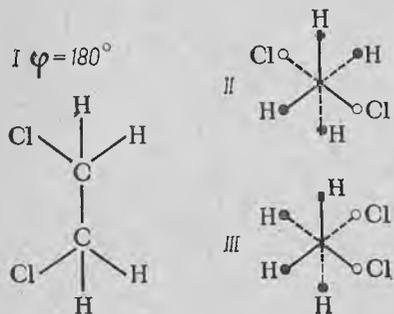


Рис. IV. 12. Конформации молекулы дихлорэтана.

I — конформация (вид сбоку), соответствующая наибольшему максимуму потенциальной энергии ( $\varphi = 180^\circ$ ); II — транс-гауче конформация, соответствующая наиболее глубокому минимуму потенциальной энергии ( $\varphi = 0$ ), вид сверху; III — одна из двух *gash*-конформаций, соответствующая менее глубокому минимуму потенциальной энергии ( $\varphi = 120^\circ$  или  $\varphi = 240^\circ$ ).

ров позволяют наблюдать поворотные изомеры и доказывать их существование. Например, о поворотных изомерах можно судить по спектральным линиям, частоты которых различны для различных поворотных изомеров. Так, поворотные изомеры были в 1932 г. открыты с помощью спектров комбинационного рассеяния. В настоящее время поворотные изомеры обнаруживаются как по спектрам комбинационного рассеяния света, так, особенно, по инфракрасным спектрам поглощения.

Поворотной-изомерная модель гибкоцепной макромолекулы была предложена Волькенштейном в 1951 г. [7; 9].

Экспериментальные доказательства существования поворотной изомерии в полимерах были даны в работах Волчека и Никитина\*. Эти авторы наблюдали в поляризованном свете изменение интенсивности инфракрасных полос поглощения, соответствующих различным поворотным изомерам, в процессе растяжения полимеров. Явление объясняется сдвигом равновесия между поворотными изомерами при растяжении. При этом оказывается, что в растянутом полимере возрастает концентрация того изомера, который доминирует в невозмущенном полимере при низких температурах.

Далее [9, с. 177] более строго было доказано, что функции распределения полимерных цепей при любых  $\bar{h}$  близки к функциям распределения для модели свободносочлененных сегментов, если определить число и длину сегментов в этой модели так, чтобы среднеквадратичное  $\bar{h}^2$  и максимальная  $h_{\text{макс}}$  длины модели цепи совпадали с соответствующими величинами для реальных цепей.

\* Волчек Б. З. В кн.: Карбоцепные соединения. М., Изд. АН СССР, 1963, с. 260—266; Волчек Б. З., Никитин В. Н. ЖТФ, 1958, т. 28, с. 1753—1758.

Эти условия впервые были введены Куном. Согласно [7, с. 114], функция распределения линейной макромолекулы по  $\vec{h}$  близка к ланжевеновой функции распределения для свободносочлененной цепи. Эта функция распределения будет рассмотрена в последующих разделах.

#### § 4. ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ ЛИНЕЙНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Вернемся к аналитическому расчету функции распределения размеров гибкоцепной макромолекулы.

Пусть  $l$  — длина сегмента;  $n$  — число сегментов в макромолекуле, причем  $n \gg 1$ ;  $\vec{h}$  — вектор, численное значение которого равно расстоянию между концами макромолекулы.

Выберем систему координат (см. рис. IV.1) и поместим один конец макромолекулы в точку  $O$ , закрепив его здесь, а другой оставим свободным. Рассмотрим проекцию вектора на оси координат. Векторная величина характеризуется тремя числами, т. е. тремя проекциями на оси  $X, Y, Z$ . Остановимся на одной из проекций, а именно  $h_x$ , учитывая, что макромолекула состоит из сегментов, длина которых одинакова, а направление их векторов самое различное.

Сфера, в которой ориентируется каждый вектор  $\vec{l}$ , показана на рис. IV.13. Любое направление вектора характеризуется двумя углами  $\theta$  и  $\varphi$ , и это любое направление равновероятно.

Выделим на сфере площадку  $ds$ , одна сторона которой лежит на дуге сечения, а другая перпендикулярна к ней. Естественно, что  $ds = l^2 \sin \theta d\theta d\varphi$ . Телесный угол численно равен соответствующей площадке на сфере с единичным радиусом. Поэтому в нашем случае  $d\Omega = ds/l^2 = \sin \theta d\theta d\varphi$ . Полный телесный угол для всего

пространства соответствует всей сфере и равен  $\Omega = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\varphi =$

$= 4\pi$ . Вероятность того, что подвижный конец макромолекулы попадает именно в заданный телесный угол, очевидно, пропорциональна  $d\Omega/4\pi$ . Среднее значение проекции сегмента  $\vec{l}_x = l \overline{\cos \theta}$  на

ось  $X$ , очевидно, равно нулю:  $\vec{l}_x = \frac{l}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi = 0$ .

Так как среднее значение проекции вектора  $\vec{l}_x$  на ось  $X$  всегда

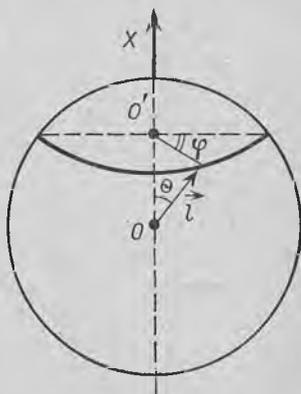


Рис. IV.13. Сегмент макромолекулы  $\vec{l}$  в пространстве сферических координат.

равно нулю, то для расчета длины макромолекулы пользуются среднеквадратичным значением проекции сегмента на эту же ось, которое не равно нулю:

$$\bar{l}_x^2 = \frac{l^2}{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{1}{3} l^2$$

Таким образом, среднеквадратичное значение сегмента равно  $l^2/3$ , а в среднем каждый сегмент дает проекцию на ось  $X$ , равную  $\pm l/\sqrt{3}$ . Проекция  $h_x$  будет складываться из отдельных вкладов сегментов. Переход от одного к другому (или каждый шаг) в среднем одинаков, причем каждый шаг дает вклад в величину  $h_x$  на  $l/\sqrt{3}$ . Сегмент цепи дает в среднем для проекции на оси  $X$  вклад  $l/\sqrt{3}$  либо в положительном, либо в отрицательном направлении с одинаковой вероятностью  $W = 1/2$ . Пусть  $n_1$  — число сегментов, дающих вклад в положительном, а  $n_2$  — в отрицательном направлении. Вероятность того, что макромолекула имеет  $n_1$  и  $n_2$  сегментов, где  $n_1 + n_2 = n$  — число сегментов макромолекулы:

$$W(n_1, n_2) = \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{n!}{n_1! n_2!} \quad (\text{IV. 14})$$

Эта вероятность — биномиальное распределение чисел  $n_1$  и  $n_2$ . Если вероятность какого-либо события обозначить  $p$ , а невозможность этого события  $q$ , так что  $p + q = 1$ , то вероятность появления искомого события  $m$  раз при  $n$  повторных независимых испытаниях равна:

$$W_{m, n} = C_n^m p^m q^{n-m} \quad (\text{IV. 15})$$

Это формула Бернулли, где  $C_n^m = \frac{n!}{m!(n-m)!}$  — сочетание из  $n$  элементов по  $m$ . Для нашего случая  $p = q$  или  $p = 1/2$  и  $q = 1/2$ , т. е. число вкладов равновероятно. Запишем вероятность полагая, что в формуле (IV. 15)  $m = n_1$ , а  $n - m = n_2$ . Тогда формула (IV. 15) примет вид, совпадающий с видом формулы (IV. 14).

Обозначим вклады в проекцию  $h_x$  через  $s = n_1 - n_2$ . Тогда проекция на ось  $X$  равна:  $h_x = \frac{l}{\sqrt{3}} s$ . Задача сводится к тому, чтобы найти  $s$ . Зная вероятность  $s$ , найдем вероятность проекции  $h_x$ . Используя формулу (IV. 14) и учитывая, что  $n_1 = 1/2 (n + s)$  и  $n_2 = 1/2 (n - s)$ , получим:

$$W(n, s) = \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{n!}{\left(\frac{n+s}{2}\right)! \left(\frac{n-s}{2}\right)!} \quad (\text{IV. 16})$$

Поскольку в макромолекуле  $n$  всегда велико, для дальнейшего расчета необходимо исключить из рассмотрения очень вытянутые конформации, вероятность которых мала. Для относительно свернутых конформаций  $s \ll n$ . Следовательно,  $n + s$  и  $n - s$  — боль-

шие числа. Тогда, по формуле Стирлинга, можно заменить факториалы приближенными выражениями вида

$$n! = (2\pi)^{1/2} e^{-n} n^{n+1/2} \quad (\text{IV. 17})$$

или после логарифмирования

$$\begin{aligned} \ln n! &= n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln n + \frac{1}{2} \ln 2\pi \\ \ln \frac{n+s}{2}! &= \frac{1}{2} (n+s) \ln \frac{n+s}{2} - \frac{n+s}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{n+s}{2} + \frac{1}{2} \ln 2\pi \\ \ln \frac{n-s}{2}! &= \frac{1}{2} (n-s) \ln \frac{n-s}{2} - \frac{n-s}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{n-s}{2} + \frac{1}{2} \ln 2\pi \end{aligned}$$

Преобразуем формулу (IV. 16), прологарифмировав обе части уравнения. Применяя формулу Стирлинга, найдем:

$$\begin{aligned} \ln W(n, s) &= n \ln \frac{1}{2} + \ln n! - \ln \frac{n+s}{2}! - \ln \frac{n-s}{2}! = \\ &= -n \ln 2 + n \ln n - \frac{n+s}{2} \ln \frac{n+s}{2} - \frac{n-s}{2} \ln \frac{n-s}{2} + \\ &+ \frac{1}{2} (-2n + n + s + n - s) + \frac{1}{2} \left( \ln n - \ln \frac{n+s}{2} - \frac{n-s}{2} - \ln 2\pi \right) = \\ &= -n \ln 2 + n \ln n + \frac{n}{2} \ln \frac{n+s}{2} - \frac{s}{2} \ln \frac{n+s}{2} - \frac{n}{2} \ln \frac{n-s}{2} + \\ &+ \frac{s}{2} \ln \frac{n-s}{2} + \frac{1}{2} \left( \ln n - \ln \frac{n+s}{2} - \ln \frac{n-s}{2} - \ln 2\pi \right) \end{aligned}$$

В подавляющем числе случаев отношение  $\alpha = s/n \ll 1$  и поэтому возможно упрощение. Воспользуемся формулой разложения в ряд Маклорена, ограничившись двумя первыми членами разложения вследствие малости  $\alpha$ :

$$\ln(1 \pm \alpha) = \pm \alpha - \frac{1}{2} \alpha^2 \pm \dots$$

Отсюда:

$$\begin{aligned} \ln \frac{n+s}{2} &= \ln \frac{n}{2} \left( 1 + \frac{s}{n} \right) = \ln n - \ln 2 + \frac{s}{n} - \frac{1}{2} \left( \frac{s}{n} \right)^2 + \dots \\ \ln \frac{n-s}{2} &= \ln \frac{n}{2} \left( 1 - \frac{s}{n} \right) = \ln n - \ln 2 - \frac{s}{n} - \frac{1}{2} \left( \frac{s}{n} \right)^2 + \dots \end{aligned}$$

После подстановки написанных выражений в уравнение (IV. 16), получим

$$\ln W(n, s) \cong \frac{1}{2} \ln \frac{2}{n\pi} - \frac{s^2}{2n}$$

или

$$W(n, s) = \left( \frac{2}{n\pi} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{s^2}{2n} \right) \quad (\text{IV. 18})$$

где  $s$  принимает как положительные, так и отрицательные значения. При изменении проекции сегмента от  $+l/\sqrt{3}$  до  $-l/\sqrt{3}$  (сегмент может иметь только эти два состояния) индекс  $s$

изменяется на две единицы. Это видно из следующего:  $s = n_1 - n_2$ , а  $n = n_1 + n_2$ . Поэтому при увеличении  $n_1$  на единицу  $n_2$  уменьшается на единицу, а  $s$  — увеличивается на две единицы, т. е.  $s$  пробегает значения...  $s - 2, s, s + 2, s + 4, \dots$ , которые соответствуют различным состояниям макромолекулы.

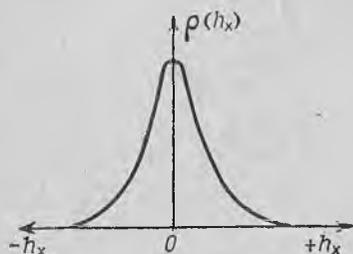


Рис. IV. 14. Кривая распределения проекции вектора  $\vec{h}$  на одну из осей координат (нормальный закон распределения).

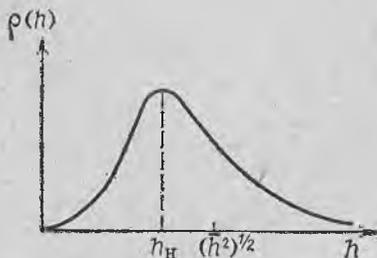


Рис. IV. 15. Кривая распределения абсолютного значения расстояния между концами макромолекулы.

Проекция  $h_x \sim s$ , где  $s$  принимает различные состояния:

$$\dots s_{i-2}, s_i, s_{i+2}, \dots, s_{k-2}, s_k, s_{k+2}, \dots$$

Если обозначить  $\delta s = k - i$ , а  $\Delta s$  — число состояний между  $s = k$  и  $s = i$ , то  $\delta s = 2\Delta s$ .

Так как  $h_x = sl/\sqrt{3}$ , то  $dh_x = \frac{l}{\sqrt{3}} \delta s = 2 \frac{l}{\sqrt{3}} \Delta s$ . Следовательно,  $\Delta s = (\sqrt{3}/2l) dh_x$  и после замены в уравнении (IV. 18) получим

$$W(n, s) \Delta s = \left(\frac{2}{n\pi}\right)^{1/2} \frac{\sqrt{3}}{2l} \exp\left(-\frac{3h_x^2}{2nl^2}\right) dh_x$$

или

$$\rho(h_x) dh_x = \frac{b}{\sqrt{\pi}} \exp(-b^2 h_x^2) dh_x \quad (IV. 19)$$

где

$$b^2 = 3/2nl^2 \quad (IV. 20)$$

Выражение (IV. 19) называют нормальным законом распределения (рис. IV. 14), оно введено впервые Гауссом при анализе теории ошибок. Условие нормировки выполняется:

$$\frac{b}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-b^2 h_x^2) dh_x = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-y^2) dy = 1$$

Аналогичные нормальные законы распределения получаются и для проекций  $h_y$  и  $h_z$ . Эти законы распределения в силу условия  $s/n \ll 1$  оказываются выполнимыми при конформациях цепей с длиной, не превышающей одну треть предельно вытянутого состоя-

ния, т. е. необходимо, чтобы  $h_x, h_y$  или  $h_z < 1/3 h_{\text{макс}}$ . (Область растяжений до  $1/3 h_{\text{макс}}$  называют гауссовой). Так как распределение вероятностей по трем осям координат независимы, то согласно теореме умножения общая функция распределения в гауссовом приближении имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{h}) d\vec{h} &= \rho(h_x, h_y, h_z) dh_x dh_y dh_z = \\ &= \frac{b^3}{\pi^{3/2}} \exp[-b^2(h_x^2 + h_y^2 + h_z^2)] dh_x dh_y dh_z \end{aligned} \quad (\text{IV. 21})$$

Как видно, плотность вероятности максимальна при  $\vec{h}$  ( $h_x, h_y, h_z$ ) = 0, когда концы цепи совмещены. Но это не значит, что наимвероятнейшая длина цепи равна нулю. Вероятность того, что абсолютная длина цепи находится в интервале от  $h$  до  $h + dh$  пропорциональна объему сферического слоя  $4\pi h^2 dh$ . Следовательно, функция распределения по абсолютным длинам имеет вид:

$$\rho(h) dh = 4\pi \frac{b^3}{\pi^{3/2}} \exp(-b^2 h^2) h^2 dh \quad (\text{IV. 22})$$

Это распределение по абсолютным длинам макромолекулы показано на рис. IV. 15 в виде кривой распределения. Наивероятнейшее, среднее и среднее значение квадрата  $h$  соответственно равны

$$h_{\text{н}} = \frac{1}{b} = \left(\frac{2n}{3}\right)^{1/2} l; \quad \bar{h} = \left(\frac{8n}{3\pi}\right)^{1/2} l; \quad \bar{h}^2 = \frac{3}{2b^2} = nl^2 \quad (\text{IV. 23})$$

где  $n$  — число сегментов в цепи, а  $l$  — длина сегмента. Результат для  $\bar{h}^2$  совпадает с полученным в § 2 этой главы.

## § 5. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЛИНЕЙНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Рассмотрим поведение растянутой макромолекулы, концы которой закреплены (рис. IV. 16), т. е.  $\vec{h} = \text{const}$  (для газа это соответствует условию  $V = \text{const}$ ).

Макромолекула находится в среде (газ, жидкость) с заданной температурой (система в термостате). Как и ранее мы обсуждаем модель со свободносочлененными сегментами, где  $n$  и  $l$  — число и длина сегментов в модели макромолекулы. Так как  $n$  велико, то и число степеней свободы у макромолекулы велико. Поэтому к этой системе применимы уравнения статистической термодинамики без поправок на малость системы.

Для системы в термостате применимо распределение Гиббса \*

$$dW(X) = \rho(X) dX = \exp\left[-\frac{F - H(X)}{kT}\right] dX \quad (\text{IV. 24})$$

\* Напомним (см. [12]), что в распределении Гиббса может фигурировать любая свободная энергия — и Гельмгольца  $F$  и Гиббса  $G$  (термодинамический потенциал). Выбор энергий Гельмгольца или Гиббса обусловлен лишь заданием «естественных» внешних параметров. Если последние суть  $T$  и  $V$ , то используют  $F$ ;  $G$  используют при  $T$  и  $p$ . В нашем случае длина эквивалентна объему, а растягивающее напряжение давлению. — *Прим. ред.*

где  $dW(X)$  — вероятность того, что состояние системы принимает значения, находящиеся в фазовом объеме между  $X$  и  $X + dX$ ;  $X$  — совокупность координат и импульсов системы;  $F$  — энергия Гельмгольца системы (в нашем случае макромолекулы);  $H$  — гамильтониан или полная энергия системы, состоящая из кинетической и потенциальной энергий. Энергия Гельмгольца для газа, есть функция объема и температуры:  $F = F(V, T)$ . В рассматриваемом слу-

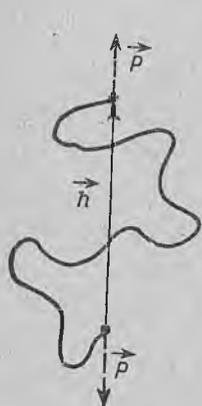


Рис. IV. 16. Линейная макромолекула в растяжении с закрепленными концами ( $\vec{h} = \text{const}$ ).

чае роль  $V$  играет  $\vec{h}$ , поэтому  $F = F(\vec{h}, T)$ . Ее находят из формулы

$$F = -kU \ln Z$$

где  $Z$  — статистический интеграл, равный:

$$Z = \int \exp(-H/kT) dX$$

Вектор  $\vec{h}$  определяется тремя числами  $h_x, h_y, h_z$ . Вероятность того, что конец вектора  $\vec{h}$  находится в объеме пространства  $d\vec{h} = dh_x dh_y dh_z$ , равна:

$$\begin{aligned} dW(\vec{h}) &= dW(h_x, h_y, h_z) = \rho(h_x, h_y, h_z) dh_x dh_y dh_z = \\ &= \int_{\vec{h}}^{\vec{h}+d\vec{h}} \exp\left[\frac{F - H(X)}{kT}\right] dX \end{aligned}$$

Смысл этого интеграла заключается в том, что подсчитывается относительная доля всех возможных конформаций макромолекулы, которые соответствуют данному вектору  $\vec{h} = \sum \vec{l}_i$ , конец которого находится в бесконечно малом объеме  $dh_x dh_y dh_z$  в данном месте пространства. Отсюда плотность вероятности в данной точке пространства равна:

$$\rho(\vec{h}) = \rho(h_x, h_y, h_z) = \lim_{\Delta\vec{h} \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta h_x \Delta h_y \Delta h_z} \int_{\vec{h}}^{\vec{h}+\Delta\vec{h}} \exp\left[\frac{F - H(X)}{kT}\right] dX$$

В предыдущем разделе  $\rho(\vec{h})$  было найдено другим способом — по уравнению (IV. 21). Если растянутая макромолекула закреплена, как показано на рис. IV. 16, то на точки закрепления вследствие теплового движения и перехода от одних конформаций к другим будут действовать различные (по величине и направлению) мгновенные силы, стремящиеся в целом стянуть концы макромолекулы (аналогично тому, как действуют на стенку сосуда удары молекул газа, летящих с различной скоростью и направлением, но в целом приводящие к возникновению нормальной силы или давления газа). В результате на концах макромолекулы действуют средние значения упругих сил, лежащих на прямой, соединяющей

оба конца, и стремящихся стянуть эти концы. Так как концы закреплены, то на них возникают реакции, т. е. внешние силы  $\vec{p}$ , направленные противоположно упругим силам макромолекулы. Таким образом, вектора  $\vec{p}$  и  $\vec{h}$  коллинеарны.

Учитывая, что  $F = U - TS$  и  $\delta Q = TdS = dU + \delta A$ , где  $\delta A$  — работа системы против внешних сил, а  $\vec{p}$  — внешняя сила и поэтому  $\delta A = -\vec{p}d\vec{h}$ , или, вследствие коллинеарности,  $\delta A = -\bar{p}dh$ . В результате:

$$dF = -SdT + \bar{p}dh$$

Следовательно,  $\bar{p}$  можно найти, зная  $F$ :

$$\bar{p} = \left( \frac{\partial F}{\partial h} \right)_T \quad (IV.25)$$

Найдем выражения для  $F$ . Во-первых, учтем, что для модели свободносочлененных сегментов считается  $U = \text{const}$ . Во-вторых, и для реальных макромолекул, как это следует из гл. III, внутренняя энергия практически не изменяется при растяжении, то есть  $dU = 0$ . Для расчета энтропии применим формулу Больцмана:

$$S = k \ln N(\vec{h})$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $N(\vec{h})$  — термодинамическая вероятность или число способов, которым может быть реализовано данное состояние  $\vec{h}$ . Математическая и термодинамическая вероятности связаны посредством выражения:

$$N(\vec{h}) = c\rho(\vec{h})$$

где  $c$  — постоянная, зависящая от типа и природы рассматриваемой системы. Отсюда следует, что:

$$S = k \ln \rho(\vec{h}) + k \ln c$$

$$F(\vec{h}) = U - kT \ln \rho(\vec{h}) - kT \ln c$$

Учитывая теперь уравнения (IV.21) и (IV.25), где  $h_x^2 + h_y^2 + h_z^2 = h^2$ , находим:

$$\lg \rho(\vec{h}) = \ln \frac{b^3}{\pi^{3/2}} - b^2 h^2$$

$$\bar{p} = \left( \frac{\partial F}{\partial h} \right)_T = 2kT b^2 h = \frac{3kT}{nl^2} h \quad (IV.26)$$

Полученное уравнение — это уравнение состояния макромолекулы в том же приближении, в котором уравнение Клапейрона — Клаузиуса является уравнением состояния идеального газа

$$P = NkT \frac{1}{V}$$

где  $N$  — число молекул в объеме газа  $V$ . Пропорциональность силы абсолютной температуре характерная для макромолекул свиде-

тельствует об энтропийной природе упругости в обоих случаях, в полном согласии с результатами гл. III.

С учетом, что длина выпрямленной макромолекулы равна  $nl = h_{\text{макс}}$ , уравнение (IV, 26) можно записать и так:

$$\bar{p} = \frac{3kT}{i} \cdot \frac{h}{h_{\text{макс}}} \quad (\text{IV.27})$$

Из уравнения (IV. 27) следует, что растягивающая макромолекулу сила пропорциональна расстоянию между концами; она тем меньше, чем больше контурная длина макромолекулы, равная  $h_{\text{макс}}$ , или же пропорциональная ей величина — молекулярная масса  $M$ . При заданной молекулярной массе для гибкоцепных полимеров сила больше, чем для жесткоцепных, так как длина сегмента у первых меньше, чем у вторых.

В заключение надо сказать о пределах применимости уравнения состояния (IV. 27). Так как функция распределения ограничена значениями  $h < (h_{\text{макс}}/3)$ , то и уравнение (IV. 27) применимо в этих границах, т. е. в гауссовой области деформации. Растяжения при  $h > (h_{\text{макс}}/3)$  считаются большими, и уравнение состояния макромолекулы выводится другими методами.

Как и ранее, рассмотрим растянутую за концы макромолекулу, но теперь к незакрепленным концам приложим растягивающие силы  $\vec{p} = \text{const}$ . Концы макромолекулы не закреплены и поэтому все время совершают малые беспорядочные тепловые движения около некоторых средних положений, расстояние между которыми  $\vec{h}$ . Таким образом, в этом мысленном опыте независимым параметром является  $\vec{p}$ , а не  $\vec{h}$ . Следовательно, для анализа состояния такой макромолекулы применим термодинамический потенциал Гиббса, являющийся функцией  $\vec{p}$  и  $T$

$$G(\vec{p}, T) = U - TS - \vec{p} \vec{h} = F(\vec{h}, T) - \vec{p} \vec{h} \quad (\text{IV. 28})$$

где

$$\vec{p} \vec{h} = \bar{p}_x h_x + \bar{p}_y h_y + \bar{p}_z h_z$$

$-\vec{p} \vec{h}$  — потенциальная энергия макромолекулы в механическом поле сил. Элементарная работа системы против внешних сил равна

$$\delta A = -\vec{p} d\vec{h} = -\bar{p}_x dh_x - \bar{p}_y dh_y - \bar{p}_z dh_z$$

поэтому, учитывая, что  $dU = TdS - \delta A$ , получим:

$$dG = -S dT - h_x d\bar{p}_x - h_y d\bar{p}_y - h_z d\bar{p}_z = -S dT - \vec{h} d\vec{p}$$

Следовательно,

$$h_x = -\frac{\partial G}{\partial \bar{p}_x}; \quad h_y = -\frac{\partial G}{\partial \bar{p}_y}; \quad h_z = -\frac{\partial G}{\partial \bar{p}_z} \quad (\text{IV. 29})$$

Если  $H(X)$  — гамильтониан макромолекулы в отсутствие поля механических сил, то в его присутствии полная энергия макромо-

лекулы —  $\{H(X) - \vec{p}\vec{h}\}$ . Поэтому в распределение Гиббса (IV. 24) необходимо подставить эту величину и заменить  $F$  на  $G$ :

$$dW(X) = \exp\left[\frac{G - H(X) + \vec{p}\vec{h}}{kT}\right] dX$$

По условию нормировки по всему фазовому пространству:

$$\int dW(X) = \exp(G/kT) \int \exp\left[-\frac{H(X) - \vec{p}\vec{h}}{kT}\right] dX = 1$$

Следовательно,

$$G = -kT \ln Z$$

где  $Z$  — статистический интеграл:

$$Z(\vec{p}, T) = \int \exp\left[-\frac{H(X) - \vec{p}\vec{h}}{kT}\right] dX$$

Расчет статистического интеграла  $Z$  произведем для модели цепи из свободносочлененных сегментов ( $n, l$ ). Внутренняя потенциальная энергия  $U = \text{const}$  (сегменты свободно вращаются) для всех конформаций. Вынося за знак интеграла содержащуюся в  $H(X)$  потенциальную энергию в виде члена  $\exp(-U/kT)$  и проинтегрировав по всем импульсам, получим

$$Z(\vec{p}, T) = C \int \exp\frac{\vec{p}\vec{h}}{kT} d\omega$$

где  $\omega$  — фазовое пространство координат.

Для  $i$ -го сегмента  $\vec{l}_i$  элемент объема фазового пространства координат равен  $d\omega_i = l^2 \sin \theta_i d\theta_i d\varphi_i$  (см. рис. IV. 13). Поскольку

$$\vec{h} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i; \quad \vec{p}\vec{h} = \bar{p}l \sum_{i=1}^n \cos \theta_i$$

где суммирование автоматически учитывает, что сегменты в модели цепи сочленены друг с другом и все они одинаковы, получим:

$$\begin{aligned} Z(\vec{p}, T) &= Cl^{2n} \int \dots \int \exp\left(\frac{\bar{p}l \cos \theta}{kT}\right) \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 \dots \sin \theta_n d\theta_n d\varphi_n = \\ &= Cl^{2n} \left[ \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \exp\left(\frac{\bar{p}l \cos \theta}{kT}\right) \sin \theta d\theta \right]^n = (4\pi)^n Cl^{2n} \text{Sh}^n \frac{\bar{p}l}{kT} / \left(\frac{\bar{p}l}{kT}\right)^n \end{aligned}$$

Термодинамический потенциал макромолекулы равен:

$$G = -kT \ln Z = -kT \ln (4^n \pi^n l^{2n} C) - nkT \ln \left( \text{Sh} \frac{\bar{p}l}{kT} / \frac{\bar{p}l}{kT} \right)$$

Направим векторы  $\vec{p}, \vec{h}$  вдоль одной из осей координат, тогда

$$\begin{aligned} \bar{p}_x = \bar{p}, \quad \bar{p}_y = \bar{p}_z = 0; \quad h_x = h, \quad h_y = h_z = 0 \\ h = -\frac{\partial G}{\partial \bar{p}} = nl \left( \text{c} \lg \frac{\bar{p}l}{kT} - \frac{kT}{\bar{p}l} \right) = nlL \left( \frac{\bar{p}l}{kT} \right) \end{aligned} \quad (\text{IV. 30})$$

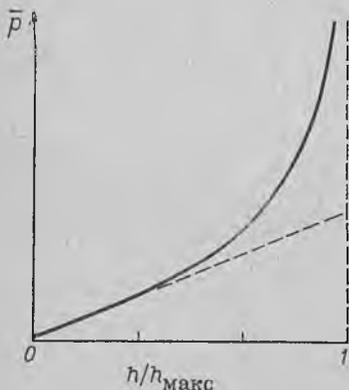
или

$$\bar{p} = \frac{kT}{l} L^{-1} \left( \frac{h}{nl} \right) \quad (IV. 31)$$

где  $L$  — функция Ланжевена, а  $L^{-1}$  — обратная ей функция. Учти-  
вая, что контурная длина макромолекулы  $h_{\text{макс}} = nl$ , получим:

$$\bar{p} = \frac{kT}{l} L^{-1} \left( \frac{h}{h_{\text{макс}}} \right) \quad (IV. 32)$$

Это уравнение состояния макромолекулы во всей области ее  
растяжения. При  $h = 0$   $\bar{p} = 0$ ; при  $h = h_{\text{макс}}$   $\bar{p} = \infty$ . На рис. IV. 17  
приведена характерная кривая, соот-  
ветствующая уравнению (IV. 32). Ли-  
нейный участок кривой практически  
занимает одну третью часть области  
растяжения, в которой  $h/h_{\text{макс}}$  изме-  
няется от 0 до 1. Уравнение, соответ-  
ствующее линейному участку, можно  
получить, если разложить в ряд  $L(x)$   
и ограничиться первым членом:



$$L(x) = \frac{1}{3} x - \frac{1}{45} x^3 + \frac{2}{945} x^5 - \dots$$

Следовательно:

$$h = h_{\text{макс}} L \left( \frac{\bar{p} l}{kT} \right) \cong \frac{\bar{p} l}{3kT} h_{\text{макс}};$$

$$\bar{p} = \frac{3kT}{l} \cdot \frac{h}{h_{\text{макс}}} \quad (IV. 33)$$

Рис. IV. 17. Кривая деформации макромолекулы, выражающая зависимость между растягивающей силой и относительным расстоянием между концами макромолекулы.

В дальнейшем при рассмотрении деформации молекулярной сетки (резины) растяжения цепей сетки будут рассматривать в этом линейном приближении.

## § 6. КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВЫСОКОЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Классическую теорию равновесной деформации молекулярной сетки впервые предложил Кун\*; наиболее полное развитие она получила в работах Трелоара [48].

Бездефектной пространственной сеткой считается та, которая получается при поперечном сшивании линейного полимера с очень большой молекулярной массой, так что дефектами сетки в виде концов макромолекул, не входящих в сетку, можно пренебречь. Поперечные химические связи образуют узлы сетки. От каждого узла в сетке резины отходят четыре цепи. Отрезки макромолекул

\* Kuhn W. Koll. Z., 1936, Bd. 76, S. 258—271,

между узлами мы выше называли цепями сетки; число цепей сетки в два раза больше, чем узлов сетки.

В классической теории высокой эластичности вводятся следующие предположения:

энтропия сетки равна сумме энтропий отдельных цепей;

все цепи сетки имеют одинаковую контурную длину, которая значительно превышает длину сегмента;

распределение расстояний между концами цепей сетки (или узлов сетки) в недеформированном состоянии подчиняется нормальному закону распределения (см. § 4);

сетка несжимаема, т. е. объем  $V = \text{const}$ ;

при деформации сетки применим принцип геометрического подобия (цепи сетки деформируются подобно всему образцу — аффинная деформация цепей).

Рассмотрим деформацию в трех направлениях образца сеточного полимера в виде кубика объемом  $1 \text{ см}^3$  (см. рис. III. 4, стр. 113). Растягивающие (или стягивающие) силы, приложенные к граням кубика, есть условные напряжения  $\bar{p}_1, \bar{p}_2, \bar{p}_3$ , а грани прямоугольного параллелепипеда, который образуется из куба в результате деформации, численно равны кратностям  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ . Из условия несжимаемости следует, что объем кубика в  $1 \text{ см}^3$  при деформации не меняется, следовательно:

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1 \quad (\text{IV. 34})$$

Истинные напряжения  $\sigma_i = \bar{p}_i / s_i$  или  $\sigma_i = \lambda_i \bar{p}_i$ , поэтому:

$$\sigma_1 = \lambda_1 \bar{p}_1; \quad \sigma_2 = \lambda_2 \bar{p}_2; \quad \sigma_3 = \lambda_3 \bar{p}_3 \quad (\text{IV. 35})$$

Из условия несжимаемости (IV. 34) следует, что из трех переменных независимых только две; например  $\lambda_3$  можно считать функцией  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ :

$$\lambda_3 = f(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{1}{\lambda_1 \lambda_2}$$

Различные значения  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  могут быть достигнуты только тогда, когда напряжения  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  не равны друг другу. Действительно, если  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$ , то и  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 1$  [по условию (IV. 34)], т. е. деформация отсутствует. Для деформации необходимо, чтобы  $|\sigma_1| > |\sigma_2| \geq |\sigma_3|$ .

Если рассмотреть деформацию отдельной цепи сетки, то из принципа геометрического подобия следует

$$h'_x = \lambda_1 h_x; \quad h'_y = \lambda_2 h_y; \quad h'_z = \lambda_3 h_z$$

где  $h_x, h_y, h_z$  проекции вектора  $\vec{h}$  до деформации, а  $h'_x, h'_y, h'_z$  проекции того же вектора после деформации образца.

В куске макросетчатого полимера имеется набор цепей с различными значениями вектора  $\vec{h}$ . Из второго и третьего предположений следует, что число цепей в недеформированном состоянии с значением вектора  $\vec{h}$ , находящегося в элементарном объеме

$dh_x dh_y dh_z$ , равно с учетом нормального закона распределения (IV. 21)

$$dN = N \rho(h_x, h_y, h_z) dh_x dh_y dh_z = N \frac{b^3}{\pi^{3/2}} \exp(-b^2 h^2) dh_x dh_y dh_z \quad (\text{IV. 36})$$

где  $N$  — число цепей сетки в  $1 \text{ см}^3$ .

Энтропия отдельной цепи равна  $s_0 = C_0 - kb^2 h^2$ , где  $h^2 = h_x^2 + h_y^2 + h_z^2$ . Энтропия  $1 \text{ см}^3$  недеформированной сетки по первому предположению равна

$$S_0 = \int s_0 dN = \\ = \frac{Nb^3}{\pi^{3/2}} \int_{-h_{\text{макс}}}^{+h_{\text{макс}}} \int \int [C_0 - kb^2(x^2 + y^2 + z^2)] \exp[-b^2(x^2 + y^2 + z^2)] dx dy dz$$

где  $x, y, z$  — переменные интегрирования, имеющие смысл  $h_x, h_y, h_z$ .

Для расчета интегралов из-за резкого убывания экспоненты пределы интегрирования можно взять от  $-\infty$  до  $+\infty$  в каждом из трех интегралов вида:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-b^2 x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{b}; \quad \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp(-b^2 x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2b^3}; \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp[-b^2(x^2 + y^2 + z^2)] dx dy dz = \frac{\sqrt{\pi}}{2b^3} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{b} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{b} = \frac{\pi^{3/2}}{2b^5}$$

Отсюда:

$$S_0 = \frac{Nb^3}{\pi^{3/2}} \left\{ C_0 \frac{\pi^{3/2}}{b^3} - 3kb^2 \frac{\pi^{3/2}}{2b^5} \right\} = N \left( C_0 - \frac{3}{2} k \right)$$

Энтропия отдельной деформированной цепи равна  $S = C_0 - kb^2(h')^2$ , где  $(h')^2 = (h'_x)^2 + (h'_y)^2 + (h'_z)^2$ , следовательно,  $S = C_0 - kb^2(\lambda_1 h_x^2 + \lambda_2 h_y^2 + \lambda_3 h_z^2)$ .

Энтропия  $1 \text{ см}^3$  в деформированном состоянии:

$$S = \int s dN = N \left\{ C_0 - \frac{k}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \right\}$$

Разность энтропий в деформированном и недеформированном состояниях:

$$S - S_0 = -\frac{1}{2} Nk (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

Равновесная изотермическая деформация характеризуется работой  $W$ , которая, согласно уравнению (III. 13), равна  $dW = -\delta A$ . Поскольку член  $dU$  в нашем случае идеальной резины равен нулю, то из первого начала термодинамики  $\delta A = T dS$ . Поэтому

$$W = -\int \delta A = -T \int dS = -T(S - S_0)$$

или

$$W = \frac{1}{2} R (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (\text{IV. 37})$$

где  $R = NkT$ .

Итак, мы получили выражение для высокоэластического потенциала резины.

Учитывая теперь, что

$$dW = -\delta A = \bar{p}_1 d\lambda_1 + \bar{p}_2 d\lambda_2 + \bar{p}_3 d\lambda_3$$

а также и условие несжимаемости, из которого следует  $\lambda_3 = \lambda_1^{-1} \lambda_2^{-1}$  и

$$d\lambda_3 = -\frac{d\lambda_1}{\lambda_1^2 \lambda_2} - \frac{d\lambda_2}{\lambda_1 \lambda_2^2} = -\frac{\lambda_3}{\lambda_1} d\lambda_1 - \frac{\lambda_3}{\lambda_2} d\lambda_2$$

получим:

$$dW(\lambda_1, \lambda_2) = \left( \bar{p}_1 - \frac{\lambda_3}{\lambda_1} \bar{p}_3 \right) d\lambda_1 + \left( \bar{p}_2 - \frac{\lambda_3}{\lambda_2} \bar{p}_3 \right) d\lambda_2$$

С другой стороны, так как  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — независимые переменные, то:

$$dW(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{\partial W}{\partial \lambda_1} d\lambda_1 + \frac{\partial W}{\partial \lambda_2} d\lambda_2$$

Сопоставляя оба выражения, получим тождества:

$$\bar{p}_1 - \frac{\lambda_3}{\lambda_1} \bar{p}_3 = \frac{\partial W}{\partial \lambda_1}; \quad \bar{p}_2 - \frac{\lambda_3}{\lambda_2} \bar{p}_3 = \frac{\partial W}{\partial \lambda_2}$$

При этом обязательно учитывается при расчете частных производных, что  $\lambda_3 = (\lambda_1 \lambda_2)^{-1}$ . Переходя теперь к напряжениям  $\sigma_i = \lambda_i \bar{p}_i$ , находим:

$$\sigma_1 - \sigma_3 = \lambda_1 \frac{\partial W(\lambda_1, \lambda_2)}{\partial \lambda_1}; \quad \sigma_2 - \sigma_3 = \lambda_2 \frac{\partial W(\lambda_1, \lambda_2)}{\partial \lambda_2} \quad (\text{IV. 38})$$

Если известен высокоэластический потенциал, то из (IV. 38) можно найти законы деформации. Учитывая формулу (IV. 37) и условие несжимаемости  $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$ , находим:

$$W(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{1}{2} R \left( \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \frac{1}{\lambda_1^2 \lambda_2^2} - 3 \right) \quad (\text{IV. 39})$$

$$\frac{\partial W}{\partial \lambda_1} = R \left( \lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^3 \lambda_2^2} \right); \quad \frac{\partial W}{\partial \lambda_2} = R \left( \lambda_2 - \frac{1}{\lambda_1^2 \lambda_2^3} \right)$$

Выясним смысл напряжения  $\sigma_3$ . Для этого рассмотрим случай, когда  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$ . Из уравнений (IV. 38) следует, что записанные здесь выражения обращаются в нуль. Учитывая, что  $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$ , получим

$$\lambda_1 - \frac{\lambda_3^2}{\lambda_1} = 0; \quad \lambda_2 - \frac{\lambda_3^2}{\lambda_2} = 0$$

или  $\lambda_3^2 / \lambda_1^2 = 1$ ,  $\lambda_3^2 / \lambda_2^2 = 1$ , т. е.  $\lambda_3 = \lambda_2 = \lambda_1 = 1$ . Это значит, что образец не изменяет своего объема под действием всестороннего сжатия

(или растяжения). Таким образом, под  $\sigma_3$  следует понимать некоторое гидростатическое давление  $\sigma_3 = p$ . Для четкого уяснения физического смысла, надо из трех напряжений в качестве  $\sigma_3$  выбрать наименьшее по абсолютной величине.

Перепишем уравнение (IV. 38) в следующей форме:

$$\sigma_1 = \lambda_1 \frac{\partial W(\lambda_1, \lambda_2)}{\partial \lambda_1} + p; \quad \sigma_2 = \lambda_2 \frac{\partial W(\lambda_1, \lambda_2)}{\partial \lambda_2} + p \quad (\text{IV. 40})$$

Так как условие несжимаемости уже учтено в выражении для высокоэластического потенциала, то вместо (IV. 38) можно записать эквивалентные выражения

$$dW(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \bar{p}_1 d\lambda_1 + \bar{p}_2 d\lambda_2 + \bar{p}_3 d\lambda_3 = \frac{\sigma_1}{\lambda_1} d\lambda_1 + \frac{\sigma_2}{\lambda_2} d\lambda_2 + \frac{\sigma_3}{\lambda_3} d\lambda_3$$

которые приводят к следующей записи

$$\sigma_1 = \lambda_1 \frac{\partial W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)}{\partial \lambda_1}; \quad \sigma_2 = \lambda_2 \frac{\partial W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)}{\partial \lambda_2}; \\ \sigma_3 = \lambda_3 \frac{\partial W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)}{\partial \lambda_3}$$

Итак, в результате проведенных преобразований получаем

$$\sigma_1 - \sigma_3 = \lambda_1 \frac{\partial W}{\partial \lambda_1} - \lambda_3 \frac{\partial W}{\partial \lambda_3}; \quad \sigma_2 - \sigma_3 = \lambda_2 \frac{\partial W}{\partial \lambda_2} - \lambda_3 \frac{\partial W}{\partial \lambda_3} \quad (\text{IV. 41})$$

или в компактном и более общем виде

$$\sigma_i - \sigma_j = \lambda_i \frac{\partial W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)}{\partial \lambda_i} - \lambda_j \frac{\partial W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)}{\partial \lambda_j} \quad (\text{IV. 42})$$

где  $i = 1, 2, 3$ , а  $\sigma_i, \sigma_j$  — истинные напряжения; при этом в выражении для  $W$  все  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  считаются независимыми переменными и в соответствии с этим берутся частные производные. Для уравнений (IV. 38) потенциал берется в форме (IV. 39), а для уравнений (IV. 41) или (IV. 42) — в форме (IV. 37). Конечные выражения получаются одни и те же.

Учитывая выражение для потенциала (IV. 37), вместо уравнений (IV. 41) получим:

$$\sigma_1 - \sigma_3 = R(\lambda_1^2 - \lambda_3^2); \quad \sigma_2 - \sigma_3 = R(\lambda_2^2 - \lambda_3^2) \quad (\text{IV. 43})$$

Рассмотрим частный случай — одноосное растяжение — сжатие в направлении оси  $1$ . Растягивающее или сжимающее напряжение  $\sigma = \sigma_1; \sigma_2 = \sigma_3 = 0$ . Кратность растяжения  $\lambda = \lambda_1$ , а из условия несжимаемости следует:  $\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2}$ .

Производим подстановку в уравнения (IV. 43):

$$\sigma = R(\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad (\text{IV. 44})$$

Если  $\lambda \approx 1$ , то в выражении  $\lambda = 1 + \epsilon$  относительное удлинение  $\epsilon$  (или деформация) — очень малая величина. Делая подстановку и отбрасывая члены высшего порядка, как исчезающе малые, получаем:

$$\sigma = E\epsilon = E(\lambda - 1) \quad (\text{IV. 45})$$

где модуль  $E = 3R$ . При малых деформациях уравнение (IV.44) переходит в формулу, напоминающую закон Гука для твердых тел. Другие частные случаи деформации будут рассмотрены позже при сравнении теории с экспериментом.

### § 7. ТЕОРИЯ ВЫСОКОЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ С УЧЕТОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОЛЯ НАПРЯЖЕНИЙ

Обилие различных допущений в классической теории сеток всегда было неубедительным. Кроме того, эта теория пренебрегает межмолекулярными взаимодействиями (передача сил) и поэтому более применима к деформации набухших резин, чем ненабухших. Предложенная Бартеневым и Хазановичем\* теория высокоэластичности исходит из представлений о механическом поле напряжений, в котором ориентируются сегменты цепей. Эта теория позволяет получить закон произвольной деформации, поскольку она обобщается на любой вид деформации.

Предположение о статистической независимости цепей, лежащее в основе классической теории высокоэластичности, эквивалентно предположению: средняя сила натяжения цепи сетки такая же, что и у изолированной цепи, концы которой закреплены в средних положениях узлов, а действие внешних сил передается на цепи сетки только через узлы. Первое предположение — о силе натяжения — приближенно верно и в сетке взаимодействующих цепей. Второе предположение — о передаче сил — очевидно, неверно.

Примем для цепей модель свободносочлененных сегментов. Тот факт, что средние положения концов цепи в сетке разделены некоторым расстоянием, можно рассматривать как результат наложения некоторого механического поля натяжений, ориентирующего сегменты. Припишем каждому сегменту механический момент  $\vec{m}$  — вектор, имеющий направление сегмента и пропорциональный по величине его объему. Пронумеруем все цепи в сетке. Пусть  $\tau_i$  — напряженность механического поля, ориентирующего сегменты  $i$ -й цепи, в результате чего средние положения концов цепи соединены вектором  $\vec{h}_i$  (векторы  $\tau_i$ ,  $\vec{h}_i$  коллинеарны). Иными словами, потенциальная энергия сегмента в поле  $\tau_i$  будет  $(-\vec{m}\tau_i)$ , а распределение  $i$ -й цепи по углам имеет вид:

$$\rho_i = C \exp(\vec{m}\tau_i/kT) \quad (\text{IV. 46})$$

где  $C$  — нормировочный множитель. С другой стороны, для свободносочлененной цепи известно распределение Куна — Грюна:

$$\rho_i = C \exp(\vec{Y}_i \cdot \vec{v}) \quad (\text{IV. 47})$$

\* Бартенев Г. М., Хазанович Т. Н. Высокомолекулярная физика, 1960, т. 2, № 1, с. 20—28.

Здесь  $\vec{Y}_i$  — вектор, коллинеарный  $\vec{h}_i$  а, следовательно, и  $\vec{\tau}_i$ , причем  $\vec{Y}_i = L^{-1}(t_i)$ , где  $t_i$  — относительное растяжение цепи, т. е.  $\vec{h}_i$ , деленное на длину максимально вытянутой цепи  $h_{\max}$ ;  $L^{-1}$  — обратная функция Ланжевена;  $\vec{v} = \vec{m}/m$  — единичный вектор направления сегмента.

Из соображений, приведенных в работе Хазановича\*, следует, что распределение Куна — Грюна (IV.47) справедливо не только для изолированной цепи, но и для цепи в сетке взаимодействующих цепей. Поэтому (IV.46) и (IV.47) — одно и то же распределение. Следовательно,  $m\vec{\tau}_i = kT\vec{Y}_i\vec{v}$  или

$$\vec{\tau}_i = \frac{kT}{m}\vec{Y}_i \quad (\text{IV.48})$$

Введем среднее по сетке (абсолютное) значение проекции механического поля натяжений на ось  $X$

$$|\bar{\tau}_x| = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \tau_{ix}$$

где  $N$  — число цепей в сетке;  $\tau_{ix}$  — проекция  $\vec{\tau}_i$  на ось  $X$ . Аналогично определяются  $|\bar{\tau}_y|$  и  $|\bar{\tau}_z|$ . Натяжения цепей приводят к возникновению особых сеточных напряжений  $\tau_k$ , зависящих от  $|\bar{\tau}_x|$ ,  $|\bar{\tau}_y|$ ,  $|\bar{\tau}_z|$ , где  $k = 1, 2, 3$ .

Следовательно:

$$\tau_k = \tau_k(|\bar{\tau}_x|, |\bar{\tau}_y|, |\bar{\tau}_z|) \quad (\text{IV.49})$$

Сеточные напряжения стремятся уменьшить объем образца и имеют одинаковый знак. Согласно основным представлениям о природе высокоэластичности макросетчатых полимеров, главные истинные напряжения получаются из  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  исключением из них гидростатического давления:

$$\sigma_k = \tau_k - \tau_3 \quad (k = 1, 2) \quad (\text{IV.50})$$

Обращая функции (IV.49), получим

$$|\bar{\tau}_x| = F(\tau_1, \tau_2, \tau_3) \quad (\text{IV.51})$$

Аналогичные операции проводят и для двух других осей.

Приведенные рассуждения, по сути дела, необходимы только для терминологии, наличие которой позволяет сформулировать гипотезы для вывода закона о деформации. Гипотезы эти будут касаться вида функций (IV.51).

В тех случаях, когда действие внешних сил передается через непосредственное взаимодействие цепей (а не узлов, как это считается в классической теории), естественно предположить, что

\* Хазанович Т. Н. ЖТФ, 1958, т. 28, с. 1441—1443.

механическое поле, ориентирующее сегменты, пропорционально истинному напряжению, т. е.:

$$|\bar{\tau}_x| = \tau_1; \quad |\bar{\tau}_y| = \tau_2; \quad |\bar{\tau}_z| = \tau_3 \quad (\text{IV. 52})$$

В настоящем разделе мы ограничимся деформациями, относительно малыми по сравнению с предельной. Так как предельные деформации, например при растяжении составляют 500—1000%, то «малыми» деформациями являются растяжения на 50—100%. При малых — по сравнению с предельной — деформациях среднее относительное растяжение цепи остается малой величиной и можно положить, что  $Y_i = 3t_i$  (см. § 5). Тогда, учитывая формулу (IV. 48), получим

$$|\bar{\tau}_x| = \frac{3kT}{m} |\bar{t}_x| \quad (\text{IV. 53})$$

где

$$|\bar{t}_x| = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |t_{ix}|$$

Аналогично этому получим выражения для других осей, где  $t_{ix}, t_{iy}, t_{iz}$  — компоненты вектора относительного растяжения цепи, т. е. вектора коллинеарного  $\vec{h}_i$  и имеющего значение  $t_i$ . Можно принять, что сила натяжения взаимодействующих цепей не отличается от силы натяжения невзаимодействующих. Поэтому средние положения узлов в сетке взаимодействующих цепей меняются при деформации так же, как и в сетке невзаимодействующих. Для последней Джемс показал, что в гауссовой сетке («малые»  $t_i$ ) справедлив принцип геометрического подобия, по которому  $t_{ix} = \lambda_1 t_{0ix}$ ;  $t_{iy} = \lambda_2 t_{0iy}$ ;  $t_{iz} = \lambda_3 t_{0iz}$  (индекс «0» относится к недеформированному состоянию). На основании этого принципа

$$|\bar{\tau}_x| = R' \lambda_1; \quad |\bar{\tau}_y| = R' \lambda_2; \quad |\bar{\tau}_z| = R' \lambda_3 \quad (\text{IV. 54})$$

где

$$R' = \frac{3kT}{r_2 m} \bar{t}_0 \quad (\text{IV. 55})$$

Здесь учтено, что в силу изотропии недеформированного состояния  $t_{0x} = t_{0y} = t_{0z} = \bar{t}_0/2$ , где  $\bar{t}_0$  — среднее значение относительного растяжения цепей в недеформированном состоянии.

Принимая гипотезу в виде уравнений (IV. 52), из (IV. 50) и (IV. 54) получим для «малых» высокоэластических деформаций:

$$\sigma_k = R' (\lambda_k - \lambda_3) \quad (k = 1, 2) \quad (\text{IV. 56})$$

Эти уравнения соответствуют высокоэластическому потенциалу вида

$$W = R' (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 - 3) \quad (\text{IV. 57})$$

Если в образце в виде кубика ( $1 \text{ см}^3$ ) имеется  $N$  цепей сетки, то сечение, перпендикулярное оси координат, равное  $1 \text{ см}^2$ , пересекает  $N^{2/3}$  цепей. Согласно основному предположению, результи-

рующая сила натяжения, действующая в таком сечении, равна силе натяжения отдельной цепи, умноженной на  $N^{2/3}$  (что и отражает в наиболее явной форме одноцепочечное приближение). Поэтому  $\bar{t}_0 = \text{const } N^{2/3}$  и постоянная  $R' \sim N^{2/3}$ .

Потенциал (IV. 57) является однопараметрическим, так как содержит одну материальную постоянную. Предложен (см. сноску на стр. 151) также двухпараметрический потенциал и показано, что он применим до 200—300% растяжения; сравнение с экспериментом показывает, что потенциал (IV. 57) лучше соответствует макросетчатым полимерам, чем потенциал (IV. 37) классической теории. Однако для набухших макросетчатых полимеров положение меняется. Растворитель уменьшает взаимодействие между цепями, и для предельно набухших полимеров справедлива теория невзаимодействующих цепей. Эксперимент, действительно, подтверждает, что к набухшим резинам классическая теория применима лучше, чем к ненабухшим.

### § 8. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИЙ ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Для создания методов расчета основных параметров резино-технических изделий необходим такой вид выражения для высокоэластического потенциала, который наиболее точно описал бы деформационное поведение высокоэластических материалов при различных видах напряженного состояния. До сих пор наибольшее распространение получил высокоэластический потенциал классической теории высокой эластичности полимерных сеток.

Бартенев и Хазанович (см. сноску на стр. 151) сравнили различные однопараметрические уравнения (уравнения классической статистической теории высокоэластичности, уравнения Бартенева — Хазановича и др.) с экспериментальными данными: по одноосному растяжению; по одноосному и симметричному двухосному растяжению; по одноосному растяжению; чистому и смешанному сдвигу. Это сравнение показало, что деформационное поведение микросетчатых каучукоподобных полимеров лучше других однопараметрических формул, содержащих одну материальную константу, описывает однопараметрическое уравнение Бартенева — Хазановича.

Сравнение\* соответствия экспериментальных данных различных авторов по одноосному растяжению ненаполненных резин различным одно- и двухпараметрическим уравнениям показало, что из однопараметрических уравнений, удовлетворительно описывающих деформации до 100% растяжения, наиболее применимо уравнение Бартенева — Хазановича. Все же двухпараметрические уравнения хорошо описывают деформационное поведение ненаполненных резин вплоть до их разрыва. Была изучена\*\* деформация

\* Бартенев Г. М., Вишницкая Л. А. Высокомолекулярное соединение, 1962, т. 4, с. 1324—1332.

\*\* Бартенев Г. М., Никифоров В. П. Механика полимеров, 1971; № 5, с. 840—845; 1971, № 5, с. 953; 1972, № 2, с. 363—366.

некоторых макросетчатых каучукоподобных полимеров при различных видах напряженного состояния в условиях, близких к равновесным. Исследовали ненаполненные резины из каучуков как со слабым межмолекулярным взаимодействием (натуральный каучук НК и метилстирольный СКМС-10), так и сильным межмолекулярным взаимодействием (полярные каучуки — бутадиенитрильные СКН-18 и СКН-40) при одноосном растяжении, симметричном и несимметричном двухосном растяжении, чистом и смешанном сдвиге.

Все опыты проводились в режиме практически равновесной деформации при 20 °С, на крестовидном образце. В связи с проведением эксперимента на различных (по времени изготовления) образцах большое внимание уделялось строгому постоянству всех параметров их изготовления. Благодаря этому, например, модуль сдвига  $G$ , входящий в уравнение (IV. 44), различался у отдельных образцов в пределах  $\pm 2\%$ .

Время релаксации напряжения образца при каждой заданной деформации было принято равным 24 ч при 20 °С, так что полученные значения напряжений можно было считать близкими к равновесным. Это предположение специально проверялось при одноосном растяжении. Так, данные, полученные при нагружении образца и его разгрузке в указанном выше режиме релаксации, совпадают в пределах нескольких процентов. Это свидетельствует о том, что в эксперименте были достигнуты практически равновесные деформации. Экспериментальной проверке подвергались как высокоэластический потенциал классической статистической теории — уравнение (IV. 37), так и потенциал Бартенева — Хазановича (IV. 57), в которых  $R$  и  $R'$  — материальные постоянные, не зависящие от вида напряженного состояния. Представленные уравнения выбраны потому, что они однопараметрические, следовательно, расчеты для резино-технических изделий будут менее сложными, чем при использовании многочисленных двух- или более параметрических уравнений, содержащих несколько произвольных констант.

Высокоэластический потенциал позволяет находить разность главных напряжений  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  при любом виде напряженного состояния по формулам (IV. 42). Рассмотрим последовательно различные виды напряженного состояния, начиная с одноосного растяжения.

I. Одноосное растяжение вдоль оси  $i = 1$ :  $\lambda_1 = \lambda, \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2}$ ,  $\sigma_1 = \sigma, \sigma_2 = \sigma_3 = 0$ . Поэтому уравнения деформации, соответствующие высокоэластическим потенциалам (IV. 37) и (IV. 57), с учетом уравнения (IV. 42) и условия несжимаемости  $\lambda_1\lambda_2\lambda_3 = 1$ , запишутся так:

$$\sigma = R(\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad (\text{IV. 58})$$

$$\sigma = R'(\lambda - \lambda^{-1/2}) \quad (\text{IV. 59})$$

Здесь и в дальнейшем для удобства обработки экспериментальных данных вводится обобщенная деформация  $D(\lambda)$ ,

являющаяся различной функцией для различных видов напряженного состояния. В уравнении (IV.58)  $D(\lambda) = \lambda^2 - \lambda^{-1}$ , в уравнении (IV.59)  $D(\lambda) = \lambda - \lambda^{-1/2}$ . Таким образом, если теория правильна, то в обобщенных координатах  $\sigma - D(\lambda)$  экспериментальные данные должны ложиться на прямую, исходящую из начала координат. Заметим, что при бесконечно малой деформации образца  $D(\lambda)$  переходит в обычную деформацию растяжения  $\varepsilon = \lambda - 1$  линейной теории упругости.

На рис. IV.18 приведены экспериментальные данные по одноосному растяжению в обобщенных координатах, где обобщенная деформация  $D(\lambda) = \lambda^2 - \lambda^{-1}$  дается в соответствии с уравнением (IV.58) и  $D(\lambda) = \lambda - \lambda^{-1/2}$  в соответствии с уравнением (IV.59).

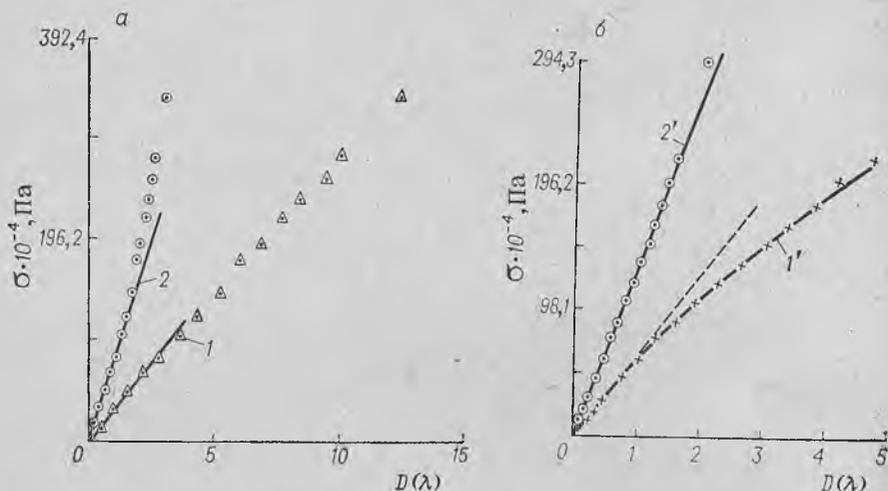


Рис. IV.18. Экспериментальные данные по одноосному растяжению ненаполненной резины из НК (а) и СКН-40 (б) при 20°C в обобщенных координатах: 1, 1' — по уравнению (IV.58); 2, 2' — по уравнению (IV.59).

Материальные постоянные определены из тех же экспериментальных данных по наклону прямых в координатах  $\sigma - D(\lambda)$ . Оказалось, что в первом случае линейная зависимость наблюдается только вблизи начала координат и  $R = 62 \cdot 10^4$  Па, тогда как постоянная  $R' = 128 \cdot 10^4$  Па для всего интервала деформаций. Как видно из рис. IV.18, а и особенно из рис. IV.18, б, в координатах классической теории, т. е. по уравнению (IV.58), прямой во всем интервале деформации не получается (за исключением начального участка кривой), что свидетельствует о худшей применимости классического уравнения (IV.37) для простого растяжения эластомера. Для  $\lambda$  близких к единице формулы (IV.58) и (IV.59) переходят в линейные выражения вида  $\sigma = E_\infty(\lambda - 1)$ , где равновесный модуль  $E_\infty$  соответственно равен  $3R$  и  $2/3R'$ .

II. Двухосное несимметричное растяжение наступает при растяжении образца во взаимно перпендикулярных направлениях на

различную величину таким образом, что  $\lambda_1 < \lambda_2$ ,  $\lambda_3 = \lambda_1^{-1} \lambda_2^{-1}$ ,  $\sigma_1 < \sigma_2$ ,  $\sigma_3 = 0$ . Уравнения деформации для несимметричного двухосного растяжения, соответствующие высокоэластическим потенциалам (IV.37) и (IV.57), будут:

$$\sigma_1 = R(\lambda_1^2 - \lambda_3^2); \quad \sigma_2 = R(\lambda_2^2 - \lambda_3^2) \quad (\text{IV.60})$$

$$\sigma_1 = R'(\lambda_1 - \lambda_3); \quad \sigma_2 = R'(\lambda_2 - \lambda_3) \quad (\text{IV.61})$$

В соответствии с этими уравнениями в координатах  $\sigma_i$ ,  $D(\lambda)$ , где  $i = 1, 2$  и  $D(\lambda) = \lambda_1^2 - \lambda_3^2$  для уравнений (IV.60) и  $D(\lambda) = \lambda_i - \lambda_3$  для уравнений (IV.61) экспериментальные данные должны ложиться на единую прямую. Как следует из рис. IV.19 это практически хорошо выполняется только для уравнений (IV.61) (кривые 3, 3' и 4, 4'). Из наклона прямых на рис. IV.19, б получим  $R' = 128 \cdot 10^4$  Па и  $R'_2 = 123,5 \cdot 10^4$  Па для  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . Для уравнений (IV.60) (кривые 1, 1' и 2, 2') получаются две явно различные прямые со значением постоянной  $R = 71,6 \cdot 10^4$  для  $\sigma_1$  и  $56,9 \cdot 10^4$  Па для  $\sigma_2$ . Различие в значениях этой постоянной в двух перпендикулярных направлениях может наблюдаться только в случае анизотропии исследуемого материала. Однако это предположение отпадает, так как изотропность исследуемой резины была установлена совпадением значений констант при одноосном растяжении в двух перпендикулярных направлениях.

III. Симметричное двухосное растяжение происходит при одинаковом растяжении образца в перпендикулярных направлениях, т. е. при  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$ ,  $\lambda_3 = \lambda_1^{-1} \lambda_2^{-1} = \lambda^{-2}$ ,  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ ,  $\sigma_3 = 0$ .

Уравнения деформации для симметричного двухосного растяжения, соответствующие высокоэластическим потенциалам (IV.37)

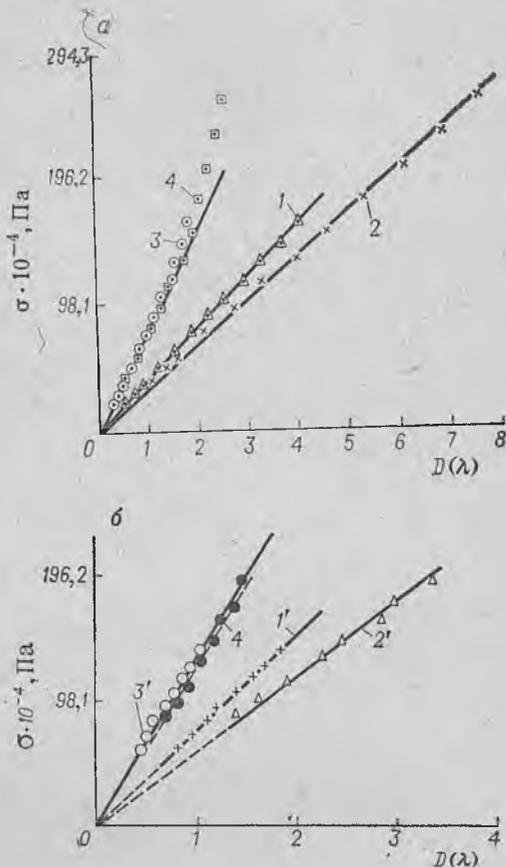


Рис. IV.19. Экспериментальные данные по двухосному несимметричному растяжению ненаполненной резины из НК-40 (а) и СКН-40 (б) при 20 °С в обобщенных координатах:

1, 1' —  $\sigma_1$  и  $D(\lambda) = \lambda_1^2 - \lambda_3^2$ ; 2, 2' —  $\sigma_2$  и  $D(\lambda) = \lambda_2^2 - \lambda_3^2$ ; 3, 3' —  $\sigma_1$  и  $D(\lambda) = \lambda_1 - \lambda_3$ ; 4, 4' —  $\sigma_2$  и  $D(\lambda) = \lambda_2 - \lambda_3$ .

и (IV. 57), таковы

$$\sigma = R(\lambda^2 - \lambda^{-4}) \quad (\text{IV. 62})$$

$$\sigma = R'(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (\text{IV. 63})$$

IV. Чистый сдвиг наступает тогда, когда один из размеров пластинки ( $\lambda_2$ ) при ее растяжении остается постоянным, а два других ( $\lambda_1, \lambda_2$ ) изменяются так, что  $\lambda_1 = \lambda, \lambda_2 = 1, \lambda_3 = \lambda^{-1}$ , где  $\lambda_3$  — толщина деформированной пластинки. Экспериментально это осуществляли следующим образом: образец в одном из направлений растягивали, а в другом, перпендикулярном направлении растяжения, удерживали от поперечного сокращения набором калибров, причем отклонения этого поперечного размера при деформировании лежали в пределах  $\pm 0,5\%$ .

Уравнения деформации для чистого сдвига, соответствующие высокоэластическим потенциалам, примут вид:

$$\sigma = R(\lambda^2 - \lambda^{-2}) \quad (\text{IV. 64})$$

$$\sigma = R'(\lambda - \lambda^{-1}) \quad (\text{IV. 65})$$

где  $\sigma$  — напряжение растяжения вдоль оси 1, соответствующей  $\lambda_1$ .

V. Смешанный сдвиг. Образец растягивали в одном направлении так, что в перпендикулярном направлении в плоскости пластинки сохранялся размер, составляющий 0,915 от первоначального, т. е.  $\lambda_2 = 0,915$ , а  $\lambda_1$  изменялось (меньший размер  $\lambda_2$  нельзя было получить из-за особенностей конструкции установки). Этот размер  $\lambda_2$  выдерживался в процессе опыта заданным в пределах  $\pm 0,5\%$ .

Так как  $\lambda_1 = \lambda, \lambda_2 = 0,915, \lambda_3 = \lambda^{-1}/0,915$ , то соответствующие уравнения для смешанного сдвига таковы:

$$\sigma = R\left(\lambda^2 - \frac{\lambda^{-2}}{(0,915)^2}\right) \quad (\text{IV. 66})$$

$$\sigma = R'\left(\lambda - \frac{\lambda^{-1}}{0,915}\right) \quad (\text{IV. 67})$$

где  $\sigma$  — напряжение растяжения вдоль оси 1 ( $\sigma_1 = \sigma$ ).

На рис. IV. 20 приведены экспериментальные данные по трем типам деформации: двухосному растяжению (симметричному), чистому и смешанному сдвигу. Данные изображены в обобщенных

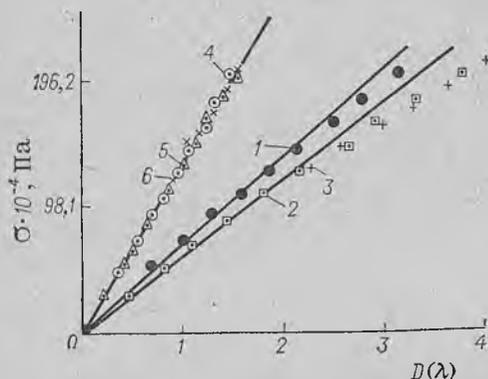


Рис. IV. 20. Экспериментальные данные по трем видам напряженного состояния резины из СКН-40 при 20 °С в обобщенных координатах:

1 — симметричное двухосное растяжение при  $D(\lambda) = \lambda^2 - \lambda^{-2}$ ; 2 — чистый сдвиг при  $D(\lambda) = \lambda^2 - \lambda^{-2}$ ; 3 — смешанный сдвиг при  $D(\lambda) = \{\lambda^2 - \lambda^{-2} / (0,915)^2\}$ ; 4 — симметричное двухосное растяжение при  $D(\lambda) = \lambda - \lambda^{-2}$ ; 5 — чистый сдвиг при  $D(\lambda) = \lambda - \lambda^{-1}$ ; 6 — смешанный сдвиг при  $D(\lambda) = (\lambda - \lambda^{-1}) / 0,915$ .

координатах  $\sigma - D(\lambda)$ , где  $\sigma$  — напряжение вдоль оси главного растяжения; а  $D(\lambda)$  — обобщенные деформации, указанные в подписи к рисунку. Обобщенные деформации для кривых 1, 2, 3 соответствуют уравнениям (IV.62), (IV.64) и (IV.66), а для кривых 4, 5, 6 — уравнениям (IV.63), (IV.65) и (IV.67). В этих обобщенных координатах экспериментальные данные должны укладываться на единую прямую. Из рис. IV.20 видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на единую прямую в тех обобщенных координатах, которые соответствуют высокоэластическому потенциалу Бартенева — Хазановича, и несколько отклоняются от прямых в обобщенных координатах, соответствующих высокоэластическому потенциалу классической теории высокоэластичности. Из наклона прямых были определены постоянные  $R$  и  $R'$  для всех указанных видов напряженного состояния. Значения постоянных для резин из СКН-40 и НК приведены в табл. IV.1, из которой видно, что константа  $R'$  имеет при различных видах напряженного состояния одно и то же значение, за исключением одного случая. Константа  $R$  для различных видов напряженного состояния имеет различную величину.

Таблица IV.1

Значения постоянных  $R'$  и  $R$  [в Па·10<sup>4</sup>] из данных по различным видам напряженного состояния для ненаполненных резин из СКН-40 [ $E_{\infty} = 186,4 \cdot 10^4$  Па] и НК [ $E_{\infty} = 107,9 \cdot 10^4$  Па]

Полимер	Параметр	Растяжение				Сдвиг	
		одноосное	двухосное			чистый	смешанный
			симметричное	несимметричное (в направлении $\sigma_1$ )	несимметричное (в направлении $\sigma_2$ )		
СКН-40	$R'$	127,5	127,5	127,5	123,5	127,5	127,5
	$R$	61,8	66,7	71,6	56,9	57,9	57,9
НК	$R'$	74,5	74,5	74,5	74,5	70,6	—
	$R$	30,4	36,3	39,2	33,4	29,5	—

Из анализа экспериментальных данных следует, что деформационное поведение ненаполненных резин при различных видах напряженного состояния более точно описывается высокоэластическим потенциалом (IV.57), учитывающим механическое поле напряжений в нагруженном полимере и роль межмолекулярных сил в передаче напряжений в объеме полимера.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой главе был представлен наиболее распространенный вариант статистической теории каучукоподобной эластичности, не претерпевший сколько-нибудь существенных изменений за длительное время. В основу теории положено одноцепочечное

приближение, дополнительно упрощенное приближением свободно-сочлененной сегментальной цепи. Несмотря на эти, казалось бы, свехупрощения, теория корректно описывает поведение реальных гибкоцепных макроцепчатых полимеров, т. е. резин.

Корректность эта, в известной мере, была уже обеспечена «отбраковкой» материала, проведенной в гл. I. Неспособные к  $\alpha$ -переходу жесткоцепные полимеры в конденсированном состоянии, разумеется, лишены каучукоподобных свойств. Однако в растворах таких полимеров — и даже в коллоидных растворах тактоидов — стержневидных частиц, — как уже давно было показано Ребиндером, можно наблюдать элементы каучукоподобного поведения. Соответствующая модель довольно своеобразна и не связана с энергетической составляющей высокоэластичности, кратко рассмотренной в гл. III.

Набор тактоидов (коллоидных или молекулярных) позволено рассматривать как независимые сегменты, «соединенные» в цепочки межмолекулярными силами, действующими между их концами. В силу энтропийных причин (ср. соображения по поводу жидких кристаллов в гл. I) возникновение полного беспорядка в таких системах маловероятно, т. е. все изменения конфигурационной энтропии связаны с незначительными поворотами смежных (с концов) частиц друг относительно друга. Отсутствие ковалентных «перемычек» между такими «сегментами» решающей роли не играет, и коллоидный раствор в целом способен претерпевать обратимые высокоэластические деформации. К жидким кристаллам это относится в меньшей степени из-за значительно большей корреляции движений смежных цепей.

Своего рода апофеозом одноцепочечного приближения является результат, приведенный на стр. 154: силы натяжения, связанные одной цепью, просто умножаются на число цепей, пересекающих сечение, перпендикулярное действию макроскопической силы.

Разумеется, первой поправкой к одноцепочечной модели должен явиться учет межцепных взаимодействий, включающий и коррелированность движения соседних цепей. Не приходится поэтому удивляться, что наилучшее согласие теории с опытом получается именно для набухших систем, где эти взаимодействия сведены к минимуму.

Взаимодействия возрастают и при очень больших деформациях вследствие их аффинности и соответственно уменьшения поперечника образца при сохранении среднего числа цепей, проходящих через этот поперечник (число цепей, проходящих через единичное сечение, возрастает). С этим связано явление «нерва», наблюдающееся как у кристаллизующихся, так и у некристаллизующихся каучуков. К этому эффекту, обусловленному не только обеднением конформационного набора, но и кристаллизацией или образованием нематической фазы, мы еще вернемся в гл. VI.

Появление элементов кристаллической фазы неминуемо вносит поправки в классическую, чисто энтропийную теорию высокоэластичности; нетрудно понять, что это вызвано просто нарушением

условий одноцепочечности (появляется кристаллическая или нематическая фаза, органично захватывающая даже в малые элементы много цепей). Сходные осложнения и по сходным причинам (особая структура системы в граничных слоях) — возникают и в резинах с активными наполнителями.

В классической теории нам не требовались уточнения, обусловленные тем, что макромолекулы подчиняются термодинамике малых систем. Это тоже понятно, ибо такие осложнения могли бы возникнуть при фазовых превращениях (т. е. возникли бы при очень больших удлинениях) или в связи с термокинетическими эффектами, которые были рассмотрены в гл. II и III и в учете которых в данной главе не было необходимости. Эти эффекты в связи с высокоэластичностью будет уместнее затронуть в гл. VI после краткого рассмотрения некоторых свойств полимеров в вязкотекучем состоянии (гл. V).

Заметим, однако, что если в резинах, представляющих собой макросетчатые полимеры, эффекты высокоэластичности легко наблюдать практически в чистом виде, то в несшитых каучуках они естественно сопровождаются необратимыми деформациями течения. Причину этого можно наглядно представить себе, вернувшись к рис. II.2. Мы не раз уже подчеркивали «зыбкость» температурных переходов между разными релаксационными состояниями. Тем более зыбким должен быть переход между состояниями, соответствующими одному структурно-жидкому состоянию. Зыбкость обусловлена тем, что ни температурная граница, ни «стрелка действия» не отсекают полностью от релаксационного спектра ту его часть, которая ответственна за проявления вязкости. Вулканизация, однако, в определенной мере если не полностью отсекает, то значительно урезывает эту часть спектра. Поэтому на невулканизованных системах, способных переходить в «полностью» текучее состояние, с особой силой проявляется обратная связь — уже чисто термокинетической или релаксационной природы, не замечаемая на сшитых системах: вязкое течение проявляется в чистом виде только при очень медленных воздействиях, а в обычных условиях опытов удается разными методами зарегистрировать существование флуктуационных сеток, значительно влияющих на возникновение высокоэластичности.

## ВЯЗКОТЕКУЧЕЕ СОСТОЯНИЕ И ВЯЗКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

### § 1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ. СУЩНОСТЬ ВЯЗКОСТИ ПОЛИМЕРОВ КАК ФИЗИЧЕСКОГО СВОЙСТВА

*Вязкотекучее состояние* — одно из структурно-жидких релаксационных состояний полимеров, при котором воздействие на систему механических сил приводит преимущественно к развитию необратимых (пластических) деформаций. Впрочем, это определение, приведенное в [24, т. 1, с. 577], не учитывает рассмотренных выше факторов, связанных со стрелкой действия и релаксационным спектром (см. рис. II.2); определение относится к обычным условиям воздействия с малой скоростью, когда отклик системы на воздействие в целом неупругий.

В соответствии с названием, основным свойством полимеров в вязкотекучем состоянии является текучесть; известно, что жидкости можно характеризовать коэффициентом текучести  $\mu$ , однако обычно предпочитают пользоваться обратным ему коэффициентом *вязкости*, или просто *вязкостью*  $\eta$ .

Согласно самому общему определению, вязкостью именуется свойство оказывать сопротивление необратимому изменению формы системы. Изменение формы может быть связано со сдвиговыми воздействиями, растяжением, всесторонним сжатием и т. д. Соответственно говорят о сдвиговой, продольной, объемной вязкости и т. д. По установившейся традиции, восходящей к Ньютону, обычно имеется в виду сдвиговая вязкость, и в этой главе мы будем касаться преимущественно ее. Некоторые специальные вопросы, связанные с продольной вязкостью, очень кратко будут затронуты в гл. VI. Объемной вязкостью полимеров практически не занимались — и напрасно, ибо по аналогии с тем, как продольная вязкость может вызвать переход первого рода (ориентационную кристаллизацию), объемная вязкость может быть «обходным» механизмом реализации перехода второго рода, упоминавшегося в гл. II.

Полезно ввести еще одно определение вязкости, связанное с формулой Ньютона и диссипацией энергии [10, с. 93]. Обычно вязкость вводится не в связи с сопротивлением деформации, а при рассмотрении процессов переноса. В ламинарном потоке с постоянным градиентом скорости  $\dot{\gamma}$  для поддержания стационарного течения нужно затрачивать тем большее напряжение сдвига  $P$ , чем больше внутреннее трение, мерой которого является коэффициент

внутреннего трения, или вязкость  $\eta$ . Это выражается формулой Пуассона:

$$P = \eta \dot{\gamma} \quad (V.1)$$

Читатель без труда вычислит величину энергии движения жидкости в ламинарном потоке, превращаемой в тепло за единицу времени в  $1 \text{ см}^3$ :

$$E = \eta \dot{\gamma}^2 \quad (V.2)$$

Иными словами, вязкость может служить также мерой диссипации энергии.

Поскольку в настоящее время имеется ряд хороших монографий, посвященных проблемам реологии и, в частности, вязкости полимеров (см., например, [38, 49]), мы ограничимся лишь кругом вопросов, касающихся механизма вязкого течения в связи со структурными и релаксационными принципами, изложенными выше. В частности, уравнение (V.2) уже дает определенную почву для раздумий: на что конкретно расходуется механическая энергия? Из вполне очевидного ответа — на разрушение структуры системы — следует немедленно второй вопрос о влиянии скорости и воздействия (мерой которой служит градиент  $\dot{\gamma}$ , имеющий размерность обратную времени) на это разрушение и, соответственно, на диссипацию энергии и величину вязкости. При этом выясняется, что всем полимерным системам в вязкотекучем состоянии присуща так называемая *аномалия вязкости* [термин неудачный, ибо отклонение от формулы (V.1), вызванное естественными и физически легко интерпретируемыми причинами, вряд ли следует считать аномалией], проявляющаяся в зависимости эффективной (т. е. измеряемой в стандартных условиях, при фиксированных  $P$  и  $\dot{\gamma}$ ) вязкости от  $P$  или от  $\dot{\gamma}$ . Эта аномалия связана как с разрушением структуры системы, так и с накоплением высокоэластических деформаций в дополнение к пластическим (необратимым). Эти деформации и разрушение претерпевает суперсетка, узлы которой образованы микроблоками или, в меньшей мере, перехлестами единичных цепей. При переходе от расплава к разбавленному раствору относительный вклад последних в структуру сетки возрастает, точнее, выравниваются времена их жизни и времена жизни флуктуационных микроблоков.

Имеется довольно четкий концентрационный критерий для растворов полимеров, ниже которого они приобретают дискретный характер и утрачивают свойства квазиплоской среды, которые могут быть описаны классическими методами реологии: это концентрация, при которой исчезает перекрывание координационных сфер индивидуальных молекулярных клубков [29, с. 87—138]; она примерно равна обратному значению характеристической вязкости

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left\{ \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \right\} \quad (V.3)$$

где  $\eta$  — вязкость раствора;  $\eta_0$  — вязкость растворителя,  $c$  — концентрация полимера,  $\text{г/см}^3$ .

Безотносительно к рассмотренным выше осложнениям, вязкое течение представляет собой активационный процесс, и температурная зависимость вязкости описывается уравнением типа уравнения Аррениуса

$$\eta = \eta_0 \exp(\mathcal{E}_a/kT) \quad (V.4)$$

где  $\mathcal{E}_a$  — энергия активации. Часто встречающаяся тенденция записывать энергию в стандартной форме  $H - TS$  и далее выносить энтропийную составляющую в предэкспоненциальный множитель неверна и может привести к грубым ошибкам при анализе причин прекращения течения в условиях быстрых воздействий; поэтому в последующем мы отдельно будем рассматривать вклады теплоты (или работы) и энтропии в энергию активации вязкого течения.

Молекулярные механизмы вязкости были рассмотрены Я. И. Френкелем [18] и Эйрингом [50]. Предполагая, что читатель в достаточной мере знаком с кинетической и статистической теорией жидкостей, мы ограничимся кратким напоминанием основных выводов названных теорий.

В первом приближении, трактуя жидкость вблизи температуры плавления как структурно-твердообразную, где дальний порядок заменен ближним, тепловое движение образующих ее частиц (атомов или молекул) можно представить весьма наглядной картиной перескоков из одного положения в другое и «кристаллоподобных» тепловых колебаний с периодом  $\tau_0 \approx 10^{-13} - 10^{-12}$  с в промежутках между этими перескоками [18, с. 199]. Длительность этих промежутков, аналогичная «периоду оседлой жизни» атома (молекулы) в узле кристалла, равна

$$\tau = \tau_0 \exp(\mathcal{E}_a/kT) \quad (V.5)$$

Энергия активации  $\mathcal{E}_a$  в широком интервале изменений  $p$  и  $T$  может от них зависеть.

Период  $\tau$  непосредственно определяет коэффициент самодиффузии, который мы уже упоминали в гл. II в связи с конкуренцией процессов стеклования и кристаллизации:

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} \exp(-\mathcal{E}_a/kT) \quad (V.6)$$

Здесь  $\delta^2$  — средний квадрат элементарного пути перескока. Подстановка (V.6) в хорошо известное уравнение Эйнштейна с использованием формулы Стокса и приводит к выражению вида (V.4) для вязкости.

Теория Эйринга отличается от теории Я. И. Френкеля лишь большим формализмом, который, однако, оставляет некоторую свободу для последующих интерпретаций. Эйринг рассматривает не конкретные частицы — молекулы или атомы, а некоторые эффективные элементы течения, для которых по-прежнему верны соотношения (V.4) и (V.6). Однако в зависимости от характера этих элементов будут меняться как энергия активации, так и ее составляющие  $H$  и  $TS$ . (Правда, именно Эйринг предложил упро-

стить ситуацию, перенося энтропийную составляющую в предэкспоненциальный множитель).

Безотносительно к тому, что представляет собой элемент течения, можно на данной стадии изложения придерживаться дырочной теории строения жидкостей [18] и полагать, что потенциальная энергия элемента течения, находящегося вблизи дырки, имеет два минимума, разделенных потенциальным барьером с высотой  $U$  (рис. V. 1). Для перехода элемента из одного положения квазиравновесия в другое требуется либо тепловая флуктуация (самодиффузия), либо внешняя энергия (вязкое течение).

В силу соображений, изложенных в предыдущих главах, элементом течения в полимерах или их растворах должны быть сегменты. Поэтому приобретает едва ли не определяющее значение

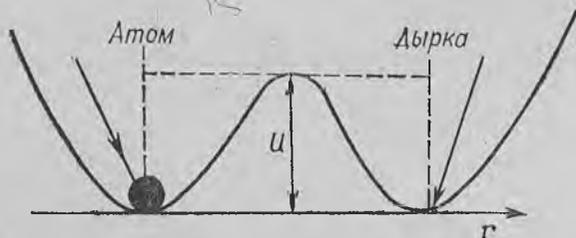


Рис. V. 1. Кривая потенциальной энергии атома или элемента течения.

вопрос об изменении структуры системы с температурой и давлением; при анализе простых жидкостей Я. И. Френкель и Эйринг на этом вопросе внимание не фиксируют, *a priori* полагая постоянство энергии активации. Эта априорность, в свою очередь, предполагает наличие «готовой» дырки около рассматриваемого элемента течения и независимость процессов перескока от процессов, происходящих поблизости. Связанность сегментов в кооперативную систему — макромолекулу и коррелированность движений сегментов смежных макромолекул вынуждают отказаться от этих априорных предположений. В достаточно явной форме на это впервые указали Фокс и Флори \*, использовавшие представление о свободном объеме, складывающемся из дырок, присутствующих в жидкости. (На зависимость вязкости от свободного объема указал еще Бачинский) \*\*. Если свободный объем, т. е. полный объем всех дырок в объеме жидкости  $V$ , равен  $V_f$ , а относительный свободный объем  $f = \frac{V_f}{V}$  характеризует вероятность перескока сегмента, то можно записать уравнение вязкости в форме, предложенной Дулиттлом \*\*\*

$$\eta = \eta_0 \exp(A/f) \quad (V. 4a)$$

\* Fox T. G., Flory P. J. J. Appl. Phys., 1950, v. 21, p. 581—591.

\*\* Batchinsky A. I. Z. Phys. Chem., 1913, Bd. 84, S. 644—663.

\*\*\* Doolittle A. K. J. Appl. Phys., 1954, v. 22, p. 1471—1475; 1959, v. 23, p. 236—239; Doolittle A. K., Doolittle D. B. Ibid., 1957, v. 28, p. 901—905.

где  $A$  — константа порядка единицы. Это уравнение оказывается справедливым для ассоциирующих жидкостей и растворов или даже расплавов полимеров.

Вильямс, Ландел и Ферри \* видоизменили формулу Дулиттла так, что выражение для вязкости стало зависящим и от  $T_c$

$$\ln \frac{\eta}{\eta_c} = A \left( \frac{1}{f} - \frac{1}{f_c} \right) \quad (V.46)$$

где  $\eta_c$  — вязкость при температуре стеклования, а  $f_c$  — относительный свободный объем при  $T_c$ . Оказывается, что величину  $f$  в небольшом температурном интервале вблизи  $T_c$  можно выразить в виде линейной функции температуры

$$f = f_c + \alpha_f (T - T_c) \quad (V.6)$$

где  $\alpha_f$  — коэффициент линейного расширения свободного объема.

Преобразуя формулы (V.4) и (V.6), получаем формулу Вильямса — Ландела — Ферри:

$$\lg (\eta/\eta_c) = c_1 (T - T_c)/(T - T_c + c_2) \quad (V.6a)$$

Наиболее удобно для описания экспериментальных данных пользоваться следующим выражением для вязкости

$$\eta = C \exp \{a/(T - T_0)\} \quad (V.7)$$

где  $a = \eta_T/\eta_c$ ,  $T_0$  — температура приведения, выбираемая в интервале  $T_c + 100^\circ\text{C}$

Аналогичным образом можно представить и выражение для времени релаксации:

$$\tau = \tau_0 \exp [a/(T - T_0)] \quad (V.8)$$

Формулу (V.8) можно преобразовать в (V.5). Для этого энергию активации вязкого течения необходимо представить как зависящую от температуры функцию. Также можно показать, что  $a(T)$  имеет вид:

$$\lg a(T) = \frac{\alpha(T - T_c)}{2,3(T_c - T_0)(T - T_0)} \quad (V.9)$$

Формула (V.9) легко преобразуется в (V.6 a).

Анализом экспериментальных данных установлено, что для удобства приведения в формуле Вильямса — Ландела — Ферри (V.9) следует принимать  $T_0 = T_c + 50^\circ\text{C}$ , а  $\alpha = 2 \cdot 10^3 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

Формулы (V.4 a) и (V.6 a) получаются при рассмотрении флуктуации локального свободного объема в предположении, что для реальности перескока кинетической единицы из одного равновесного положения в другое необходимо наличие некоторого минимального свободного объема системы  $V_{\min}$ . Частота перескоков

\* Williams W., Landel R., Ferry J. J. Amer. Soc., 1955, v. 77, p. 3701—3703.

авторами связывается с вероятностью того, что минимальный свободный объем будет превышен ( $V_f \geq V_{\min}$ ). Согласно Бики, в области температур, для которой формула (V.4) неверна, определяющую роль играет уже упоминавшаяся кооперативность процессов, заключающаяся в том, что перемещение одной кинетической единицы должно быть скоррелировано с другими.

Формула (V.6 а) неприменима при температурах, превосходящих  $T_c$  на  $100^\circ$ . Это согласуется с представлениями о том, что при повышении температуры кооперативные процессы играют существенно меньшую роль и подвижность кинетических единиц (элементов течения) перестает быть функцией только собственного объема.

Македо и Литовиц\* предложили выражение для вязкости, объединяющее формулы Френкеля — Эйринга и Дулиттла:

$$\eta = \eta_0 \exp [(\mathcal{E}_a/kT) + (A/f)] \quad (V.10)$$

Это выражение получено в результате разделения энергии активации вязкого течения на энергию образования дырки и энергию перемещения кинетической единицы в эту дырку.

Выражение (V.10) при повышенных температурах дает обычно экспоненциальную функцию, а при низких — формулу (V.4 а) или (V.6 а). Дело в том, что при низких температурах приобретают главенствующее значение перегруппировки частиц, включающие большое число элементов. В этих случаях для описания вязкого течения, как процесса, связанного с молекулярной подвижностью, необходимо принимать во внимание полный спектр времен релаксации\*\*.

Недостатком формулы (V.10) является использование большого числа произвольных постоянных, определение которых возможно лишь экспериментальным путем.

Сравнительно недавно было установлено, что экспериментальные данные по температурной зависимости вязкости в широком интервале вязкостей (от  $10^{-2}$  до  $10^{13}$  П) удовлетворительно описываются формулой:

$$\eta = \eta_0 \exp [(B/T) + (D/T) \exp (C/T)] \quad (V.11)$$

Эта формула легко преобразуется в выражения Македо — Литовица и Френкеля, но ценность ее сомнительна из-за обилия эмпирических коэффициентов.

Дальнейшее развитие дырочной теории оказалось весьма плодотворным. Так, Липатов и Привалко\*\*\* использовали эту теорию для описания процесса стеклования полиуретанов, предполагая, что значение объема дырки является косвенной характеристикой гибкости полимерной цепи.

\* Macedo P., Litovitz T. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 245—256.

\*\* Зеленев Ю. В., Молотков А. П. Высоком. соед., 1964, с. 6, с. 1426—1433; 1968, т. 10, с. 1046—1051.

\*\*\* Привалко В. П., Липатов Ю. С. Высокомол. соед., 1969, т. 11 А, с. 237, 246.

## § 2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Текущее состояние системы зависит от вязкости вещества, характеризующей ее внутреннее трение и сопротивление деформированию. Вязкое течение можно рассматривать как направленную самодиффузию под действием поля механических напряжений. Вязкость различных систем меняется в пределах от долей сантипуаза до  $10^{13}$  П при переходе из жидкого в стеклообразное состояние\*.

Ввиду того, что низко- и высокомолекулярные соединения в жидком состоянии резко отличаются по своему строению, различаются и механизмы их вязкого течения. Это легко видеть из наблюдений за зависимостью энергии активации  $U$  вязкого течения полимерных растворов или расплавов от молекулярной массы:  $U$  возрастает с молекулярной массой и достигает некоторой предельной величины. В случае парафиновой цепочки этот предел составляет 25—29 кДж/моль, для каучуков 14 кДж/моль и расплавов твердых карбоцепных полимеров 84—125 кДж/моль. Относительно низкие значения энергий активации у полимеров свидетельствуют о том, что статистически независимая кинетическая единица течения — тот же сегмент цепи, включающий в себя несколько десятков углеродных атомов хребта цепи, который является основным релаксатором и в высокоэластическом состоянии. Вязкость системы прямым образом зависит от числа сегментов, входящих в цепь. Соответственно, механизм вязкого течения полимеров заключается в перемещении цепей друг относительно друга путем перехода отдельных сегментов из одного равновесного положения в другое в результате теплового движения. Строго говоря, этот механизм течения справедлив для умеренно концентрированных растворов, а для полимеров, находящихся в более конденсированном состоянии, механизм течения более сложен.

Согласно Эйрингу, в отсутствие внешних сил перескоки сегментов происходят во всех направлениях равномерно. Наличие же внешних сил приводит к появлению преимущественного направления перескоков. Такой процесс можно назвать *вынужденной диффузией*.

Для сдвигового течения зависимость между градиентом скорости деформации  $\dot{\gamma}$  и напряжением  $P$  в системе можно выразить эмпирической формулой Оствальда — де-Вила:

$$\dot{\gamma} = CP^n \quad (V.12)$$

При  $n = 1$  уравнение (V.12) сводится к формуле Ньютона (V.1) и  $C = 1/\eta$  оказывается текучестью. Показатель текучести  $n$  характеризует отклонение течения от ньютонова; аномальной вязкости

\* Это так называемый критерий Ставермана. Следует признать, что вязкость  $10^{13}$  П вполне достаточна для проявления «практического» твердopodobия и только. Абсолютных критериев перехода из одного релаксационного состояния в другое быть не может. — *Прим. ред.*

соответствует  $n > 1$ . Учитывая размерность  $\gamma$  и  $P$ , коэффициент  $C$  при этом уже нельзя трактовать как текучесть. Практически все полимерные растворы и расплавы представляют собой ярко выраженные неньютоновские жидкости, которым присуща так называемая структурная вязкость. Под ней понимается компонента эффективной вязкости, которая уменьшается при повышении скорости деформации в результате обратимого разрушения флуктуационной структуры деформируемого материала. Характер разрушения зависит от природы взаимодействий в системе. В ряде случаев уменьшение вязкости при возрастании градиента скорости (аномалию вязкости) можно объяснить ориентационными эффектами\*. Изменение структуры полимерных систем происходит во времени, вследствие чего явление аномалии вязкости носит тиксотропный характер (под тиксотропией понимается изменение характеристик системы во времени при постоянных условиях деформирования). Время релаксации тиксотропного разрушения структуры определяется из выражения:

$$\tau = \tau_0' \exp [-a \exp (-b/\dot{\gamma})] \quad (V. 13)$$

Если значение параметров  $a = 0$  и  $b = 0$ , то  $\tau = \tau_0'$  — максимальному времени релаксации системы с неразрушенной структурой, равному  $\tau_0 \exp (\mathcal{E}_a/kT)$ . В этом случае процесс течения протекает по схеме Эйринга. Механизм течения, при котором параметры  $a$  и  $b$  отличны от нуля, получил название механизма Ребиндера\*\*. При таком механизме происходит изменение времени релаксации в процессе течения. Ориентационные механизмы реализуются в системах, состоящих из анизотропных частиц вытянутой формы или из цепочек. Однако в структурированных системах ориентационный механизм несуществен по сравнению с механизмом разрушения структуры.

Для объяснения природы неньютоновского течения системы, состоящей из кинетических единиц одного типа, Эйринг [50] использовал следующее выражение, без достаточных оснований применяемое к полимерам:

$$\eta = A \exp (\mathcal{E}_{a0}/kT) (z/\text{sh } z) \quad (V. 14)$$

где  $A$  — постоянная, зависящая от структуры полимера;  $z = \omega P/kT$ ;  $P$  — напряжение сдвига;  $\omega$  — эффективный объем одной кинетической единицы. При  $P \rightarrow 0$   $\eta = \text{const}$ .

Физическое допущение, на основании которого Эйринг получил формулу (V. 14), заключается в том, что при повышении напряжений в системе снижается активационный барьер. Тогда (V. 14) для вязкости принимает вид:

$$\eta = A \exp [(\mathcal{E}_{a0} - \kappa \omega P)/kT] \quad (V. 15)$$

\* Бартнев Г. М. Успехи коллоидной химии. Вып. IV Реология и физико-химическая механика, М., «Наука», 1973, с. 174—183.

\*\* Ребиндер П. А. Колл. ж., 1946, т. 8, с. 157—174; Чумакова Л. В., Ребиндер П. А. ДАН СССР, 1951, т. 81, с. 239—242.

Параметр  $\kappa$  в этом выражении зависит от напряжения сдвига. При  $P \rightarrow 0$  он обращается в нуль, а при  $P \rightarrow \infty$  — в единицу.

Проверка этого выражения путем сравнения с экспериментальными данными показывает, что оно неприменимо к полимерам, так как предсказывает начальное падение вязкости при напряжениях, значительно превосходящих достигаемые на опыте. Это означает, что при анализе течения надо учитывать изменение структурных параметров, как это и предполагает механизм Ребиндера. Дело в том, что после снятия напряжения структура будет претерпевать тиксотропное восстановление с конечным временем процесса. Возможны два крайних случая: время восстановления структуры равно нулю; тело вообще не способно восстановить структуру (этому соответствуют некоторые варианты химического течения). Поведение реальных систем соответствует любому промежуточному варианту.

Как следует из общего формального выражения для вязкости (Эйринг)

$$\eta = A_0 \exp(-S/k) \exp(H/kT) \quad (V. 16)$$

где  $S$  — энтропия и  $H$  — энтальпия активации вязкого течения, изменение структуры может протекать параллельно с изменением  $H$  (энтальпийный механизм, часто проявляющийся у дисперсных систем) и с изменением  $S$  (энтропийный механизм, характерный для полимерных систем). При втором механизме

$$\eta = B \exp(H/kT - \alpha P) \quad (V. 17)$$

где  $B = A_0 \exp(-S_0/k)$ ,  $\alpha = b/k$ , в предположении линейной зависимости  $S = S_0 + \alpha P$ .

Однако именно здесь сказывается бездумность вынесения энтропийной составляющей энергии активации в предэкспоненциальный множитель. В действительности *a priori* нигде не следует, что энтропия при элементарном акте течения должна возрастать. В случае продольного течения, сопровождающегося ориентацией и, следовательно, уменьшением конфигурационной энтропии системы в целом (см. гл. VI), этот антитезис вообще не нуждается в доказательстве. Однако и сдвиговое напряжение, обычно приводящее к разрушению структуры, в некоторых случаях может породить ее. Это явление, именуемое антистиксотропией [29, с. 87—138], чаще всего наблюдается в растворах полярных полимеров и полиэлектролитов, где возможно образование «дополнительной» флуктуационной сетки водородных связей. Но в принципе подобное ограничение даже не обязательно.

Действительно, выше мы рассматривали механизмы прекращения течения, связанные с миграцией стрелки действия вдоль неизменного релаксационного спектра (см. рис. II.2). Мы предполагали при этом, что сам спектр может смещаться только благодаря температуре, а импульс соответствующей стрелки действия на релаксационный спектр не влияет. Такое допущение равносиль-

по записи уравнения характеристических времен релаксации в форме  $\tau_i = B \exp(\mathcal{E}_{ai}/kT)$ , которой мы и пользовались в гл. I и II. На самом деле энергия активации может зависеть от приложенного напряжения, т. е.  $\mathcal{E}_{ai} = \mathcal{E}_{ai}(P)$ , где  $P$  — любое напряжение, например сдвиговое. Снова *a priori* ничего не может быть сказано о знаке производной  $d\mathcal{E}_{ai}/dP$ , но зато с полной определенностью можно связать возрастание  $\tau_i$  с усовершенствованием структуры релаксатора (приводящим к увеличению  $\tau_i$  по любой из рассмотренных в гл. I причин), а уменьшение  $\tau_i$  — с разрушением или ослаблением структуры релаксатора. Достаточно очевидно, что за изменения подобного типа ответственна конфигурационная энтропия системы релаксаторов, и положительному значению  $d\mathcal{E}_{ai}/dP$  соответствует отрицательное значение энтропии в формуле Эйринга.

Как следствие, выбранное время релаксации может неограниченно возрастать, т. е. весь спектр может сильно сместиться в сторону больших  $\tau$ , потому что, учитывая возрастание  $\mathcal{E}_{ai}$  с  $P$  и записывая это возрастание в форме  $\mathcal{E}_{ai} = \mathcal{E}_{ai} + \gamma P + \dots$ , где  $\gamma = \frac{d\mathcal{E}_{ai}}{dP_{p=0}}$ , мы приходим к однозначной зависимости между  $\tau_i$  и  $P$  при  $\frac{\partial \tau_i}{\partial P} > 0$ .

Неограниченно будет возрастать и вязкость, вплоть до практического прекращения течения. Этот вопрос детально рассмотрен Леоновым [52, с. 181; см. также \*].

Чисто энтропийный механизм прекращения течения отличается от рассмотренного в гл. I и II (хрупкость воды) тем, что на правой части схемы (рис. II. 2) нужно представить теперь не миграцию стрелки действия по отношению к неподвижному релаксационному спектру, а миграцию этого спектра по отношению к неподвижной стрелке.

В общем случае, как уже отмечалось, сдвиговая вязкость полимерной системы является убывающей функцией  $P$  (рис. V. 2). При малых напряжениях сдвига вязкость не зависит от  $P$ , напряжение является линейной функцией скорости сдвига. В этой области, следовательно, соблюдается закон Ньютона. Отсюда и вязкость системы носит название наибольшей ньютоновской. Постепенное повышение величины  $P$  приводит к разрушению суперсетчатой флуктуационной структуры полимерной системы. При больших напряжениях сетка полностью разрушается, и вязкость системы достигает наименьшего значения, переставая зависеть от  $P$  (наименьшая

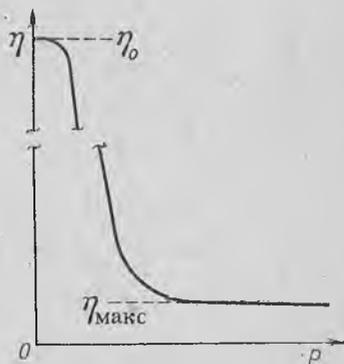


Рис. V. 2. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для anomalно вязких систем.

\* Леонов А. И., Прокунин А. Н. Изв. АН СССР МЖГ, 1973, № 5, с. 24—33.

ньютоновская вязкость). Промежуточный участок кривой на рис. V.2 соответствует обратимым изменениям в структуре системы. Согласно Ребиндеру, при низких напряжениях сдвига разрушаемые связи успевают тиксотропно восстанавливаться, а при более высоких не успевают. Иными словами, постоянство вязкости при малых  $P$  в принципе легко объяснить чисто релаксационными причинами.

Экспериментальное изучение процессов деформации вязких и вязкоупругих (т. е. обладающих и обратимыми деформациями; см. [49]) систем как в установившемся, так и в переходных режимах производят либо при постоянной скорости деформации, либо при постоянном напряжении сдвига. Для математического описания наблюдаемых кривых течения используются самые различные выражения. Так, в инженерной практике получила широкое распространение формула Оствальда—де-Вила (V.12). Область малых напряжений сдвига удовлетворительно описывается, например, формулой Айзеншитца \*

$$\dot{\gamma} = P(1 + \beta P^2)/\eta_0 \quad (V.18)$$

или формулой Ферри [38]

$$\dot{\gamma} = P(1 + \alpha P)/\eta_0 \quad (V.19)$$

где  $\beta$  и  $\alpha$  — некоторые постоянные,  $\eta_0$  — наибольшая ньютоновская вязкость. При малых  $P$  течение происходит с независимой от напряжения вязкостью. Экспериментально это можно легко наблюдать у полимеров с небольшой молекулярной массой. Однако формулы (V.18) и (V.19) не позволяют описать течение при больших напряжениях сдвига. Для этих целей весьма полезна формула, предложенная Бартевым \*\*, которая позволяет описать кривую течения в широком интервале напряжений сдвига

$$\dot{\gamma} = (P/\eta_0) \exp(\alpha' P) \quad (V.20)$$

где  $\alpha'$  — постоянная.

Выше отмечалось, что процесс течения полимерной системы носит сегментальный характер. Однако для течения системы необходимо, чтобы перемещался и центр тяжести макромолекулы, а это происходит путем независимого перемешивания отдельных сегментов. Поэтому наблюдается весьма сильная зависимость абсолютного значения вязкости от молекулярной массы полимера. Для больших молекулярных масс, превосходящих некоторое критическое значение  $M_{кр}$ , характерное для каждого полимера, ньютоновская вязкость становится пропорциональной  $M^{3,4}$  (см. \*\*\*):

$$\eta_0 \sim \bar{M}^{3,4} \quad (V.21)$$

Обычно критическую молекулярную массу связывают с длиной цепи, необходимой для образования в системе непрерывной про-

\* *Eisenschitz W. Koll. Z.*, 1933, № 64, С. 184—195.

\*\* *Бартев Г. М. ЖФХ*, 1955, т. 29, с. 2007—2017.

\*\*\* У жесткоцепных полимеров экспонент может быть значительно выше. — *Прим. ред.*

странственной сетки, узлы которой образованы микроблоками и перехлестами макромолекул. (Напомним, что в квазиравновесном приближении обе модели сетки неразличимы, см. гл. I).

В области значений молекулярных масс ниже критического:

$$\eta_0 \sim M \quad (V.22)$$

Зависимость вязкости от молекулярной массы показана на рис. V.3.

Разумеется, области течения, которым соответствуют формулы (V.21 и V.22), разделены некоей переходной областью. Но существенно другое: по аналогии с критической молекулярной массой, в растворах есть и критическая концентрация (весовая  $c$  или объемная  $\varphi_2$ ), по превышении которой также достигается асимптотический закон (V.21). Зависимость от концентрации также приобретает при этом асимптотический характер, так что для гибкоцепных полимеров

$$\eta \sim \varphi_2^5 M^{3,4} \quad (V.21a)$$

тогда как для жесткоцепных полимеров показатель степени у концентрации также может существенно превышать 5. Уже в работе [29, с. 87—138] было достаточно убедительно показано, что достижение асимптотических значений степеней при  $\varphi_2$  и  $M$  связано

с завершением «застройки» флуктуационных сеток. Верные для верхнего ньютоновского предела формулы (V.21 и 21 а) с увеличением  $P$  или  $T$  стремятся к формуле типа (V.22), где показатель степени у концентрации также стремится к единице. Этому не приходится удивляться, поскольку напряжение разрушает сетку. В принципе поэтому мы могли бы прямым образом ввести напряжение в экспоненциальную формулу для эффективной вязкости, чтобы учесть его воздействие на входящие в формулу (V.21a) зависимости вязкости от  $M$  и  $\varphi_2$ . Наконец, аналогичным образом мы могли бы ввести и температуру, как фактор, способствующий дестабилизации суперсетки. В итоге мы получили бы важное и оправдывающееся на опыте соотношение:

$$\eta = C \eta_1(T) \eta_2(P) \eta_3(M) \eta_4(\varphi_2) \quad (V.23)$$

После логарифмирования получаем уравнение, которое называется правилом логарифмической аддитивности\*:

$$\lg \eta = \lg C + \lg \eta_1(T) + \lg \eta_2(P) + \lg \eta_3(M) + \lg \eta_4(\varphi_2) \quad (V.23a)$$

Это правило важно тем, что в него как дополнительное слагаемое может быть включен любой другой фактор, влияющий на

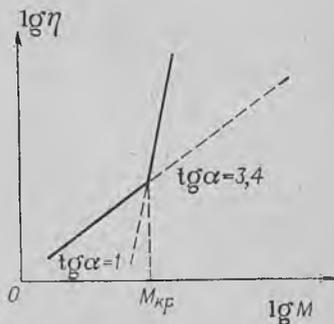


Рис. V.3. Зависимость вязкости от молекулярной массы.

\* Бартенев Г. М., Вишницкая Л. А. Высокомолекулярные соединения, 1964, т. 6, № 4, с. 751—757.

прочность суперсетки. Таким фактором может быть, в частности, активный или пассивный наполнитель (см. гл. I). Обозначим объемную долю наполнителя через  $s$ ; этому соответствует дополнительный вклад в вязкость  $\eta_4(s)$ ; тогда можно правило логарифмической аддитивности записать в развернутой форме:

$$\lg \eta = \lg C + \sum \lg \eta_i(x_i) \quad (\text{V. 235})$$

Здесь  $C$  — параметр, характеризующий непосредственно структуру (конфигурацию) полимерных цепей и имеющий размерность вязкости, а  $\eta_i$  — функции соответствующих параметров  $x_i$ , влияющих на структуру сетки.

Полезно отметить, что для наполненных систем функция  $\eta_2(P)$ , в отличие от своего аналога для ненаполненных систем, приобретает вид:

$$\eta \sim P^{-m} \quad (\text{V. 24})$$

Параметр  $m$  зависит от степени активности наполнителя.

Если вернуться к ненаполненным расплавам, уравнение логарифмической аддитивности принимает относительно простой вид и легко проверяется на опыте:

$$\eta = C (M/M_{\text{кр}})^n \exp\left(\frac{\mathcal{E}_a}{kT} - \alpha P\right) \quad (\text{V. 25})$$

Нужно только помнить, что параметры  $n$  и  $\alpha$ , как и  $C$ , зависят от конфигурации цепей полимера.

В табл. V. 1. приведены значения параметров формулы (V. 25) для некоторых гибкоцепных полимеров.

Таблица V. 1

**Значение постоянных, входящих в соотношение логарифмической аддитивности, для некоторых гибкоцепных полимеров**

Полимер	Молекулярная масса $\bar{M}$	Критическая молекулярная масса, $M_{\text{кр}}$	Энергия активации, кДж/моль	$\alpha \cdot 10^{-5}$ , Па $^{-1}$	$C, \Pi$
Полиэтилен					
линейный . . . .	92 000	2 000	28,5	1,3	5,1
слабо разветвленный . . . .	178 000	—	40,9	2,8	—
сильно разветвленный . . . .	—	—	53,6	Зависит от напряжения	—
Натуральный каучук	200 000	17 000	33,9		2,8
Полиизобутилен					
низкомолекулярный . . . .	60 000	17 000	56,1	2,0	-5,3
высокомолекулярный . . . .	900 000	17 000	56,1	5,5	-5,5

### § 3. ОСОБЕННОСТИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПРИ СДВИГЕ И РАСТЯЖЕНИИ

Исследование структурно-механических свойств растворов и расплавов полимеров, а также эластомеров и твердых полимеров проводится следующими тремя способами, различными по назначению, но характеризующимися общностью получаемых результатов:

изучение кинетики развития деформации сдвига  $\gamma = \gamma(t)$  при постоянном заданном напряжении  $P$  и после мгновенной разгрузки;

изучение релаксации напряжения  $P = P(t)$  при заданной скорости деформации;

изучение кривых течения, или зависимости напряжения сдвига от скорости деформации, в установившемся режиме течения. Этому должно предшествовать исследование кинетики установления стационарного ламинарного течения.

Для проведения экспериментов необходимо создать условия однородного поля, например сдвигового. Такие условия могут быть достигнуты в узком зазоре при большой площади поверхностей измерительной системы. Условия однородности означают, что течение можно описать с помощью трех величин: относительной деформации  $\gamma$ , скорости деформации, или градиента скорости  $\dot{\gamma}$  и напряжения сдвига  $P$ .

Создание однородного поля напряжений в условиях сдвига на практике реализуется относительно легко, а в случае растяжения требует множества ухищрений, поэтому большинство исследователей работают в условиях сдвигового поля. Оно создается либо с помощью ротационных систем (например, вращения цилиндра в цилиндре или конуса относительно плоскости) или длинных капиллярных трубок. Ротационные приборы подробно описаны в работе [51]. В предыдущем параграфе настоящей главы рассматривались вязкостные характеристики полимерных систем и лишь вскользь упоминались вязкоупругие свойства. Однако практически любая полимерная система способна при определенных условиях воздействия проявлять высокоэластическое деформационное состояние, в котором у нее наблюдаются большие обратимые деформации. Необратимые деформации у полимерных тел могут возникать уже при температурах, близких к температуре стеклования, но там они не играют основной роли.

Границу между высокоэластическим и вязкотекучим состояниями выявить трудно, поскольку она зависит от режима измерений. Масштаб времени должен превышать характерное (наиболее вероятное) время релаксации системы. Иногда область вязкотекучего состояния условно определяют как такую, в которой релаксационный модуль, измеренный через 10 с после начала деформации, имеет значение меньше  $10^{4,5}$  Н/м<sup>2</sup> \*.

\* Ценность такого условного определения ничем не лучше упоминавшегося критерия Ставермана (стр. 168). — *Прим. ред.*

Анализ широкого набора экспериментальных данных позволил установить (см. § 2), что у высокомолекулярных гибкоцепных полимеров наибольшая ньютоновская вязкость пропорциональна  $M^{3/4}$ . (Под высокомолекулярными полимерами понимаются такие, у которых молекулярная масса в достаточной мере превышает  $M_{кр}$ , при котором завершается «застройка» флуктуационной сетки). Однако для возникновения в системе высокоэластических деформаций, т. е. для того чтобы система, находящаяся в вязкотекучем состоянии, проявила некоторое каучукоподобие, молекулярная масса должна превосходить  $M_{кр}$  в несколько раз [45]. При меньших  $M$  проявляются лишь признаки неньютоновского течения. Все это относится лишь к полимерам с узким молекулярно-массовым распределением. При широких молекулярно-массовых распределениях упомянутые закономерности сохраняются, но отнести их нужно к средневязкостной молекулярной массе с усреднением по абсолютной вязкости [35, с. 24].

При периодическом изменении направления деформации (динамический режим нагружения) представляется возможным измерить комплексную вязкость системы  $\eta^* = \eta' + i\eta''$ . На практике это сводится к оценкам значений модуля упругости  $G'$  и модуля потерь  $G''$ , так как  $\eta' = G'/\omega$  и  $\eta'' = G''/\omega$  (где  $\omega$  — круговая частота). Комплексный модуль  $G^* = G' + iG''$ . Отношение  $G''/G'$ , о котором мы уже упоминали в гл. II, называется тангенсом угла механических потерь  $\text{tg } \delta$ .

Измерение динамических характеристик позволяет определять области перехода полимера из одного состояния в другое\*. Пример этому можно увидеть на рис. V. 4. Для низкомолекулярного полимера ( $M = M_{кр}$ ) плато на зависимости  $G'$  от частоты, характеризующее высокоэластический отклик системы, не обнаруживается вообще. Зато отчетливо это плато наблюдается для полимеров с  $M = 10 M_{кр}$ . Аналогичные изменения можно наблюдать и на зависимостях  $G''$  от частоты (рис. V. 5), где переходы характеризуются размытыми максимумами на кривых\*.

Здесь уместно напомнить, что высокоэластические деформации развиваются на фоне необратимых деформаций и в определенной мере независимо от них (события как бы разыгрываются в разных областях релаксационного спектра). Соответственно, по мере развития пластической деформации в режиме на первый взгляд установившегося течения происходит постепенное накопление обратимой деформации, масштаб которой до поры до времени остается того же порядка, что и у необратимой. Теперь термокинетические факторы, связанные уже не с напряжением сдвига  $P$ , а непосредственно с градиентом скорости  $\dot{\gamma}$  начинают приобретать роль, возрастающую по мере увеличения  $\dot{\gamma}$ . Это увеличение, с развиваемых в настоящей книге позиций, означает не что иное, как смещение стрелки действия в сторону меньших  $\tau$ . Соответственно, меняется

\* Vinogradov G. V. J. Polym. Sci., 1971, v. 9, № 7, p. 1153—1171.

соотношение областей релаксационного спектра, где доминируют пластические и высокоэластические деформации. По аналогии с механическим стеклованием рассматриваемые эффекты, впервые подробно изученные в нашей стране Виноградовым, Малкиным, Леоновым и др. (см., например [52]) можно было бы назвать «динамической высокоэластичностью» или «динамическим переходом в каучукоподобное состояние». (Обратный переход произошел бы с уменьшением  $\dot{\gamma}$ ).

Подобное накопление высокоэластической деформации в какой-то момент приводит к тому, что возвращающая энтропийная сила уравнивается с внешней силой, обуславливающей течение. Естественно, что при этом снова течение останавливается. Мы хотели бы подчеркнуть, что этот второй механизм остановки течения

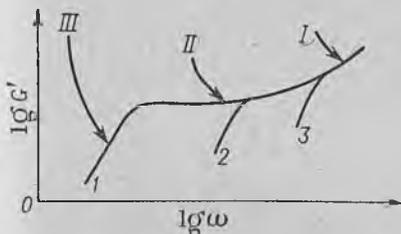


Рис. V.4. Зависимость динамического модуля сдвига  $G'$  от круговой частоты:

I, II, III — начало перехода, соответственно, в стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее состояния;  
 I —  $M = 20 M_{кр}$ ; 2 —  $M = 5 M_{кр}$ ;  
 3 —  $M = M_{кр}$ .

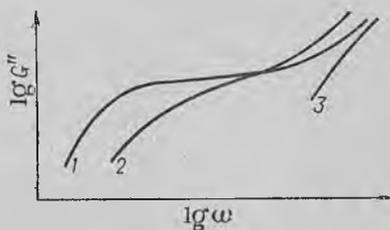


Рис. V.5. Зависимость сдвигового динамического модуля потерь  $G''$  от круговой частоты  $\omega$ :

1 —  $M = 20 M_{кр}$ ; 2 —  $M = 5 M_{кр}$ ;  
 3 —  $M = M_{кр}$ .

связан уже не с напряжением, а со скоростью сдвига (третий, связанный с полным распрямлением цепей и фазовым переходом, мы рассмотрим в гл. VI).

В реальных условиях, особенно при течении вязких полимерных растворов через капилляры или патрубки (возможными концевыми эффектами пренебрегаем), этот эффект накопления избыточной высокоэластической деформации проявляется в виде высокоэластической турбулентности: струя начинает пульсировать, при застывании расплава поверхность его становится неровной (эффект, который технологи называют «акульей шкурой») и т. п. При продольном течении (гл. VI) может происходить по сходным причинам разрыв струи или «выдергивание» раствора из капилляра.

Многие закономерности сдвигового и продольного течения аналогичны. Если, однако, говорить о механизмах прекращения течения, то следует иметь в виду часто употребляемый рядом авторов\* аргумент, что при продольном течении соответствующие компоненты

\* См., например, Фихман В. Д. Автореф. докт. дисс. ЛИТЛП, Калинин — Ленинград, 1975.

тензоров напряжения и деформации параллельны, а при сдвиговом перпендикулярны. Это действительно может иметь значение при третьем механизме остановки течения, присущем только продольному течению (непрерывное разворачивание цепей), но к двум другим механизмам прекращения течения отношения не имеет. Более существенно другое обстоятельство. Хотя полностью разделять механизмы прекращения течения, связанные с  $P$  и  $\gamma$ , нельзя, все же в первом случае доминирует пусть локальное, но изменение структуры раствора или расплава (т. е. сетки или суперсетки с флукутуирующими узлами); при этом стрелка действия может остаться неподвижной (постоянный градиент скорости), но изменится сам

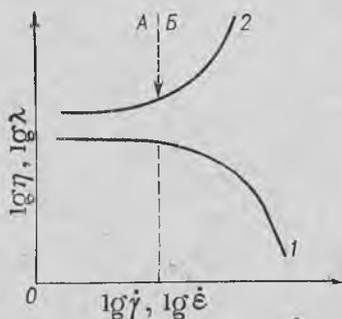


Рис. V.6. Зависимость вязкости при сдвиге  $\eta$  и растяжении  $\lambda$  от скорости сдвиговой деформации  $\dot{\gamma}$  и скорости деформации растяжения  $\dot{\epsilon}$ :

1—сдвиг; 2—растяжение; А—область ньютоновского течения; В—область неньютоновского течения.

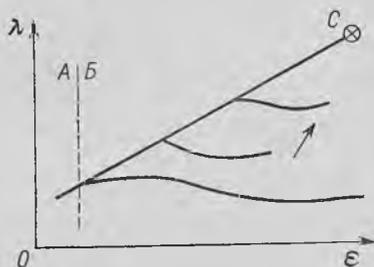


Рис. V.7. Зависимость продольной вязкости при растяжении  $\lambda$  от величины деформации  $\epsilon$ .

А и В—то же, что на рис. V.6; С—точка разрыва. Стрелкой показано направление возрастания скорости деформации.

спектр. Во втором случае, в идеале, структура раствора или расплава не меняется в том смысле, что число цепей и узлов флукутационной сетки остаются постоянными, но мигрирует сама стрелка действия.

Отсюда следует важный в практическом плане вывод: если проводить опыты при переменном  $\dot{\gamma}$ , но постоянном и очень малом  $P$ , можно прозондировать весь релаксационный спектр системы.

Динамические характеристики системы связаны со статическими определенными соотношениями, а также с характеристиками переходных режимов статического деформирования. Подробно это изложено, например, в книге Мидлмана [53].

При деформировании полимера в условиях одноосного растяжения между продольной вязкостью  $\lambda$  и молекулярной массой соблюдаются те же соотношения, что и при сдвиговом течении. Наблюдается также и равенство энергий активации вязкого течения. Это свидетельствует об общности молекулярных механизмов течения. Однако аномалия вязкости при сдвиговом течении приводит к снижению вязкости при повышении напряжения сдвига, а при

продольном деформировании к возрастанию вязкости (рис. V.6). Ньютоновские значения вязкости относятся как  $\lambda : \eta_0 = 3 : 1$ .

При неустановившемся течении зависимость продольной вязкости от относительной деформации определяется скоростью деформации (рис. V.7). На начальном этапе развития (область А) вязкость пропорциональна деформации, что было показано Каргиным и Соголовой на примере высокомолекулярного полиизобутилена\*. Область А будет тем шире, чем выше скорость деформации. Физический смысл нарушения пропорциональности связан с протеканием при деформировании конкурирующих процессов: ориентацией, обуславливающей рост  $\lambda$ , и разрушения надмолекулярной структуры, приводящей к падению  $\lambda$  (см. гл. VI). Для легкости сопоставления данные зависимости

сдвиговой вязкости, например от скорости деформации, представляются в приведенных координатах (рис. V.8). Таким образом удается уложить на одну обобщенную кривую данные для вязкости при различных температурах и даже для различных полимеров. Независимость хода кривых от температуры (температурно-инвариантные кривые) позволяет по измерениям в одной температурной области судить о поведении системы в другой области. Весьма важно это и при измерении динамических характеристик, где вариация температуры позволяет судить о поведении системы в области частот, не охватываемых возможностями прибора, на котором выполняются измерения. О температурно-временной суперпозиции, а именно так называют один из вариантов принципа ТВЭ, позволяющей переносить заключение о поведении системы в интересующей нас области на основании анализа поведения в другой области, уже упоминалось при обсуждении формулы Вильямса — Ландела — Ферри (V.6 а).

Весьма важной характеристикой полимерной системы является энергия активации вязкого течения (см. § 2). Ее определяют из температурной зависимости вязкости в режиме постоянного напряжения сдвига, поскольку, как впервые отметил Бартнев, для ньютоновских жидкостей, в принципе, энтальпия активации вязкого течения  $H$  является зависимой от градиента скорости функцией\*\*. В обычных условиях эксперимента значение  $H$  не зависит от напряжения сдвига (некоторые специальные случаи не рассматриваются). Более существенно заметить, что величина  $H$  зависит от температуры. При измерениях в широком интервале температур формула Френкеля — Аррениуса с энергией активации вязкого течения, независимой от температуры, становится несправедливой,

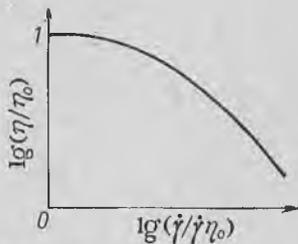


Рис. V.8. Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{пр} = \eta/\eta_0$  от приведенной скорости сдвига  $\dot{\gamma}_{пр} = \dot{\gamma}/\dot{\gamma}_0$ .

\* Каргин В. А., Соголова Т. И. ЖФХ, 1949, т. 23, с. 540—551.

\*\* Бартнев Г. М. Высомол. соед. 1964, т. 6, № 2, с. 335—340.

а функция  $\lg \eta$  от  $1/T$  — криволинейной. На практике с этим можно не считаться, так как измерения проводятся обычно в сравнительно узких температурных интервалах (рис. V.9). Характерные значения энергий активации вязкого течения приводились выше для различных полимерных систем.

При анализе процессов течения в условиях, близких к условиям переработки, всегда следует помнить, что в процессе течения могут произойти необратимые изменения полимера, а именно уменьшится молекулярная масса. Это особенно опасно при измерениях в области высоких температур.

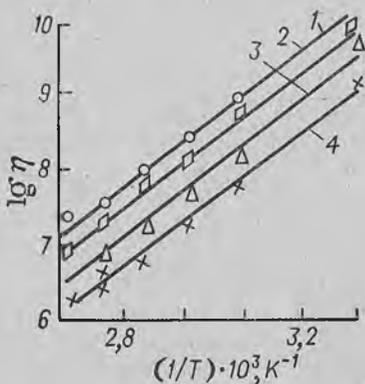


Рис. V.9. Зависимость вязкости (в паузах) от обратной температуры для полиизобутилена при различных напряжениях сдвига:

1— $1,7 \cdot 10^4$ ; 2— $3 \cdot 10^4$ ; 3— $5 \cdot 10^4$ ;  
4— $7,2 \cdot 10^4$  Па.

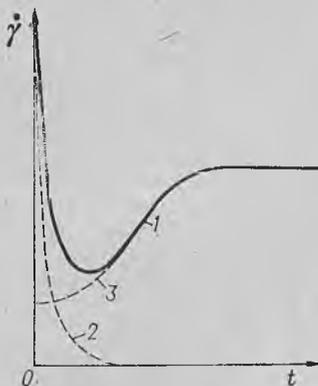


Рис. V.10. Временные зависимости полной сдвиговой деформации (1) и ее высокоэластической (2) и вязкой (3) составляющих для эластомеров при постоянном напряжении сдвига  $P$ .

Присущая полимерам даже в вязкотекучем деформационном состоянии высокоэластичность накладывает отпечаток на особенности их течения. Роль высокоэластичности весьма существенна в неустановившемся режиме течения. В процессе течения происходит разрушение надмолекулярных структур, затрудняющих развитие деформаций. При разрушении структур начинают протекать процессы структурной релаксации, по завершении которых достигается процесс установившегося течения.

На рис. V. 10 показаны изменения скорости деформации во времени для ее различных составляющих. Так, в первый момент времени общая скорость деформации при постоянном напряжении сдвига максимальна, так как максимальна скорость высокоэластических деформаций. Затем последняя быстро достигает нуля (компенсируются силы внешнего и внутреннего полей). В этот момент общая скорость деформации достигает минимума. Скорость необратимых деформаций непрерывно нарастает и достигает постоян-

ного значения. То же происходит в конечном счете и с общей скоростью деформации.

Существенно влияние высокоэластической составляющей при наблюдении так называемых нормальных напряжений (эффект Вайсенберга). Возникновение нормальных напряжений не приводит к изменению структуры полимера, так как эти напряжения лишь незначительно повышают гидростатическое давление. Они проявляются, например, при выходе полимерной струи из капиллярного канала (струя расширяется).

Как отмечалось в гл. I, в большом масштабе времени структура полимеров хорошо описывается моделью хаотически переплетенных цепей. Молекулярная сетка, обусловленная переплетениями макромолекул, отчетливо проявляется в опытах по вытяжке полимеров, например полиметилметакрилата, причем плотность сетки повышается с понижением температуры. В процессе течения в узлах происходит проскальзывание цепей, разрушение узлов и образование новых.

Для описания механического поведения полимеров и количественной интерпретации «градиентного зондирования» релаксационного спектра часто прибегают к помощи различного вида феноменологических моделей\*. Одна из них изображена на рис. V. 11. В этой модели не учитывается чисто упругая составляющая, которая у эластомеров чрезвычайно мала. Высокоэластическая составляющая представляется релаксационным модулем  $E_1$  и равновесным модулем  $E_\infty$ , которые суммируются. Внутреннее трение в системе определяется микровязкостью  $\eta_1$ , а вязкое течение — макровязкостью  $\eta$ . Такая модель позволяет описывать поведение полимерного материала как в условиях малых деформаций, так и в условиях непрерывного деформирования.

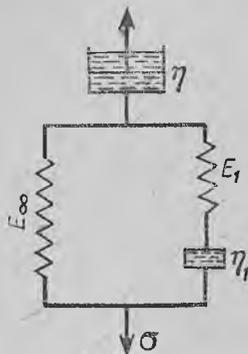


Рис. V. 11. Механическая модель каучукоподобного полимера в высокоэластическом состоянии.

Обозначения см. в тексте.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате краткого рассмотрения особенностей течения полимеров в вязкотекучем состоянии мы приходим к основному выводу, что состояние это весьма похоже на высокоэластическое и отличается от него лишь малой стабильностью флуктуационной сетки. Все так называемые аномалии вязкости растворов или расплавов полимеров связаны с наличием этой сетки. Любой фактор, влияющий на устойчивость сетки, влияет и на закономерности вязкого течения. Выражением этого обстоятельства является правило логарифмической аддитивности.

\* Бартнев Г. М. Колл. ж. 1950, т. 12, с. 408—413.

Однако указанное правило косвенным образом отражает зыбкость границы между высокоэластическим (если только оно не зафиксировано шивкой) и вязкотекучим релаксационными состояниями полимеров. Основной особенностью структуры для обоих является наличие сетки или суперпозиции сеток и суперсеток. Соответственно, полное разделение высокоэластической и пластической деформации при динамических измерениях вязкости возможно лишь в исключительных условиях проведения опытов.

Аномалия вязкости, в наиболее общей форме выражающаяся степенным законом (V. 12), которым широко пользуются для технологических расчетов, в действительности отражает зависимость эффективной вязкости от напряжения и градиента скорости; зависимости эти, однако, вызваны разными причинами.

Зависимость от  $P$ , приводящая к существованию наибольшей и наименьшей ньютоновской вязкости, следует из правила логарифмической аддитивности и отражает непосредственное изменение структуры вязкой жидкости (т. е. сетки) под влиянием приложенного напряжения. Как правило, влияние это носит характер тиксотропии, хотя в отдельных случаях возможны и антитиксотропные эффекты (здесь не имеется в виду продольное течение, при котором кажущаяся антитиксотропия обусловлена упоминавшимся на стр. 177 правилом тензоров; см. гл. VI). С позиций, развитых в гл. I и II, этот тип аномалии связан с изменением релаксационного спектра, вызванным изменением структуры.

Напротив, градиентная зависимость (если не учитывать разбавленные растворы, где наличие градиента приводит к деформации макромолекул) при постоянном и малом  $P$  связана с «миграцией» стрелки действия (связанное с ней время обратно  $\dot{\gamma}$ ) вдоль всего релаксационного спектра. При очень малых  $\dot{\gamma}$  вязкое течение должно проявляться практически в чистом виде; с увеличением  $\dot{\gamma}$  все большую роль приобретает высокоэластическая деформация.

В принципе, используя  $P$  как параметр, можно таким путем зондировать структуру и регистрировать изменение релаксационного спектра с  $P$ , варьируя  $\dot{\gamma}$  при наборе постоянных  $P$ . К сожалению, такой эксперимент невозможен, ибо  $P$  и  $\dot{\gamma}$  на самом деле связаны между собой соотношением типа (V. 12), и мы не можем их произвольно менять, не меняя структуры системы, характеризуемой коэффициентом пропорциональности между  $P$  и  $\dot{\gamma}$ . Поэтому и предпочтительны опыты вблизи наибольшей ньютоновской вязкости, когда соблюдается условие малости  $P$ .

Применительно к продольной вязкости четыре варианта приближающихся к идеалу опытов были разработаны Фихманом (см. сноску на стр. 177).

Используя принципы ТВЭ, можно более сложным путем попытаться, экстраполируя к начальным значениям действующих параметров (разумеется, экстраполяция, как минимум, должна быть при этом двойной), воспроизвести релаксационный спектр покоящейся системы в вязкотекучем состоянии, варьируя как  $\dot{P}$ ,

так и  $\dot{\gamma}$  (а также, при желании — хотя экстраполяция при этом усложняется — концентрацию, температуру и т. д.).

Упомянутые идеализированные варианты были использованы применительно к полимерам, которые в покое были скорее в стеклообразном, нежели структурно-жидком деформационном состоянии. В принципе, определенные удобства для разделения вязких и высокоэластических составляющих деформаций и соответственно «зондирования» релаксационного спектра представляют невулканизованные или «недовулканизованные» каучуки. (Конечно, при этом приближение к вязкому течению осуществляется со стороны высокоэластического состояния). В этом случае при достаточно широком диапазоне изменения  $P$  (или растягивающего напряжения) удастся довольно существенно менять и  $\dot{\gamma}$ , не попадая в экстремальные условия, когда начинают работать термокинетические эффекты; структура сетки меняется при этом не слишком сильно, а механизмы прекращения течения не связаны с фазовыми превращениями. Особенно удобны опыты такого рода (течение каучуков через патрубки) для наблюдения высокоэластической турбулентности. Однако указанные системы не находятся в типичном вязко-текущем состоянии и потому здесь не рассматриваются.

В заключение следует упомянуть небольшой методический парадокс, относящийся к неорганическим полимерам. Как уже указывалось, неудобства экспериментирования с ними за пределами стеклообразного состояния заключаются в том, что полимеризация этих соединений обычно происходит одновременно с кристаллизацией или стеклованием. Все же удастся зарегистрировать узкую область устойчивости расплавов неорганических стекол в полимерном состоянии. Причем полимерность доказывается как раз наложением высокоэластической деформации, которую легко обнаружить любым образом, на вязкое течение [25, гл. II].

## ОРИЕНТИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

### § 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Особенности физических свойств полимеров, находящихся в ориентированном состоянии, связаны с их специфической анизотропной структурой. При деформировании полимеров происходит изменение конформаций цепных макромолекул, их взаимного расположения, а также изменение различных форм надмолекулярной организации. Эти изменения структуры полимеров при их деформировании обусловлены тем, что ее элементы ориентируются в направлении действия сил. Вследствие наличия малых и больших структурных элементов возможны как ориентация макромолекул в целом, так и их частей. Чтобы ориентировать части цепных макромолекул, необходимо не только повернуть их, но и переместить, так как все они связаны в цепи, локально собранные в микроблоки, и могут поворачиваться только при одновременном перемещении других частей. 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. Однако в соответствии с правилом стрелки действия (см. рис. II. 2) можно, варьируя скорость и температуру растяжения, сделать доминирующим лишь один процесс ориентации, в частности добиться «одноактного» распрямления всех цепей [22].

В некристаллических полимерах ориентированное состояние может сохраняться в результате поддерживания внешних усилий, охлаждения полимеров ниже температуры стеклования или их сшивания, а также при испарении и выжимании растворителя. Надмолекулярные структуры кристаллических полимеров обладают большей стабильностью, устойчивость ориентации обеспечивается кристаллизацией.

В остальном ориентированные некристаллические и кристаллические полимеры имеют много общего. Полимеры и в том, и в другом состоянии обладают твердостью, анизотропией свойств и значительной упорядоченностью в расположении макромолекул. В тех и других образуются надмолекулярные структуры и обнаруживаются явления, обусловленные существованием этих структур. Одним из характерных различий процессов ориентации в этих двух типах полимеров является возможность непрерывного их осуществления в аморфном полимере и скачкообразность этого процесса

в кристаллическом полимере, связанная с ориентационной кристаллизацией. Повышение температуры и набухание, снижая вязкость некристаллического полимера, ускоряют процессы дезориентации, в то время как на кристаллические полимеры эти факторы обычно не действуют (если, конечно, температура не выше температуры плавления).

Вытяжка полимера может быть одноосной (волокна), двухосной (пленки), плоскосимметричной (пленки-мембраны) и т. п.

Одноосное ориентирование является одним из основных способов получения высокопрочных полимерных материалов, когда создается упрочнение в направлении ориентации и, как правило, разупрочнение в поперечном направлении. Это связано с тем, что для полимеров характерно наличие двух резко различных типов взаимодействий между атомами: больших внутримолекулярных сил химического взаимодействия вдоль цепных макромолекул и малых сил межмолекулярного взаимодействия. Наличие двух типов взаимодействий приводит к крайней неоднородности распределения механических напряжений в полимерном материале, что существенно влияет на такие важные для практики свойства, как упругость и прочность. При ориентировании эта неоднородность уменьшается в направлении ориентации, и как следствие повышается прочность в этом же направлении. Кроме того, при ориентации происходит концентрирование более прочных элементов структуры в одном направлении, что приводит к практически одновременному и согласованному их разрыву.

Ориентация в полимерах обычно изучается методами двойного лучепреломления, инфракрасного дихроизма, рентгеновской дифракции под большими и малыми углами, ядерного магнитного резонанса и др. Необходимость применения одновременно многих методов диктуется их различной чувствительностью к ориентации цепей в целом и дискретных элементов структуры и, соответственно, различным характером усреднения при численном выражении параметров ориентации.

## **§ 2. ПРОЦЕССЫ ОРИЕНТАЦИИ В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ**

Между различными свойствами линейных и слабо сшитых аморфных полимеров имеется много общего, например, выше температуры размягчения и те и другие обладают высокоэластическими свойствами [37, с. 50]. Соотношения фотоупругости, выведенные для сшитых полимеров, одинаково справедливы и для линейных полимеров.

В слабо сшитых полимерах (например, в вулканизатах каучуков) химические поперечные связи приводят к образованию редкой трехмерной молекулярной сетки. Эта сетка, препятствуя обратимому перемещению макромолекул друг относительно друга, в то же время не препятствует проявлению основного свойства цепей —

их гибкости (именно благодаря такому сочетанию и проявляется их высокоэластичность).

В линейных полимерах сшивок нет, но молекулярная сетка в них также образуется. В блоке полимера взаимодействие каждой макромолекулы со своими соседями не является одинаковым по всей ее длине. Как было указано в гл. I, имеются участки более слабого и более сильного взаимодействия, которые и играют роль временных узлов сетки. Узлами молекулярной сетки могут быть любые локальные взаимодействия между макромолекулами, начиная от мостиков, образованных соприкасающимися боковыми полярными группами, и кончая перехлестами и переплетениями самих цепей. Следует отметить, что такая «вторичная» сетка, образованная нехимическими связями, есть и в шитых полимерах, но там ее проявление почти полностью маскируется сеткой химического происхождения из-за большой прочности химических связей по сравнению с «вторичными» связями.

Сеточная модель линейных аморфных полимеров в высокоэластическом состоянии была предложена и развита в работах Тобольского [37] и Бики. Кувшинский с сотрудниками\* и Шишкин с сотрудниками\*\*, взяв за основу эту модель, провели всестороннее исследование закономерностей ориентирования аморфных полимеров и их механических свойств в ориентированном состоянии. В работах Бартенева с сотрудниками\*\*\* предложена теория ориентационной вытяжки линейных аморфных полимеров, в основу которой также положена эта модель. Понятие сетки является лишь простой и наглядной аппроксимацией межмолекулярного взаимодействия, действительный характер которого очень сложен. Все виды межмолекулярного взаимодействия в аморфных полимерах можно условно разделить на локальные и распределенные. К первым относятся взаимодействие боковых полярных групп, водородные связи, зацепление молекул. Обнаруженные при повышенных температурах упорядоченные микроблоки также можно рассматривать как своего рода локальные межмолекулярные взаимодействия, ограничивающие свободу теплового движения сегментов макромолекул. Вместе с тем действуют и обычные вандерваальсовы силы, это взаимодействие естественней рассматривать непрерывно распределенным. Интенсивность локальных взаимодействий и их время жизни значительно больше, чем распределенного взаимодействия, что совместно с их локализованностью и дает основание уподобить их узлам сетки.

В пространственно-структурированных полимерах молекулярная сетка относительно стабильна, она не подвержена разрушающему действию таких факторов, как температура и нагрузка.

---

\* Лайус Л. А., Кувшинский Е. В. Механика полимеров, 1967, № 3, с. 455; 1967, № 4, с. 579—585.

\*\* Шишкин Н. И., Милагин М. Ф., Габараева А. Д. Там же, 1967, № 6, с. 1048—1053.

\*\*\* Бартнев Г. М. и др. Там же, 1970, т. 5, с. 771—779; 1970, т. 6, с. 979—984; 1972, т. 6, с. 1021—1028; 1973, т. 7, с. 14—21.

В линейных аморфных полимерах, наоборот, молекулярная сетка очень чувствительна ко всяким внешним воздействиям. Узлы такой сетки постоянно разрушаются и возникают вновь. При деформировании полимера или его нагревании молекулярная сетка начинает перестраиваться — релаксировать. Это приводит к тому, что свойства линейных полимеров сильно зависят от времени и скорости внешнего воздействия. Процесс перестройки сетки наиболее ярко проявляется при релаксации напряжения. Если поддерживать постоянной длину растянутого образца, то напряжение, необходимое для поддержания заданной деформации, с течением времени будет падать. При деформировании образца молекулярная сетка растягивается. Разрушение узла сетки приводит к тому, что цепи, связанные в этом узле, выходят из напряженного состояния и свертываются. С течением времени число напряженных цепей уменьшается, соответственно уменьшается и внешнее напряжение, необходимое для поддержания этих цепей в растянутом состоянии. Если в некоторый момент времени снять нагрузку, то образец начнет сокращаться и благодаря тепловому движению цепей, оставшихся связанными в сетку, вернется в исходное состояние. В силу того что молекулярная сетка в линейных аморфных полимерах может быть образована различными взаимодействиями, энергия разрушения узлов сетки также различна, и узлы обладают разной стабильностью.

Одним из основных способов улучшения механических свойств линейных полимеров является их вытяжка. Чтобы зафиксировать ориентированное состояние, полученное в результате вытяжки, полимер охлаждают до температур меньших температуры стеклования. Возникающая анизотропия свойств полимеров отражает анизотропию в ориентации макромолекул. Поэтому, измеряя величину анизотропии каких-либо свойств полимера, можно получать информацию о степени ориентации его макромолекул. Одним из наиболее чувствительных индикаторов является двойное лучепреломление (оптическая анизотропия); значение коэффициента двойного лучепреломления  $\Delta n$  часто используется в качестве меры ориентации полимера. Установлено, что  $\Delta n$  линейно связан со средним квадратичным отклонением ориентации макромолекул от изотропного состояния.

Степень ориентации (и коэффициент двойного лучепреломления), созданная в процессе ориентационной вытяжки, зависит от многих параметров, характеризующих процессы растяжения, важнейшими из которых являются величина деформации (степень вытяжки), температура и длительность вытяжки (или скорость вытяжки в режиме вытягивания с постоянной скоростью роста нагрузки). Описание степени ориентации полимеров лишь одним параметром — степенью вытяжки — недостаточно, как это убедительно доказали Кувшинский с сотрудниками и Шишкин с сотрудниками. Степень ориентации однозначно связана со степенью вытяжки лишь при условии, что режим вытяжки (температура и скорость) остается неизменным.

Чем выше температура вытяжки, тем меньше степень ориентации полимера при прочих одинаковых условиях (рис. VI. 1). При повышении температуры ускоряется процесс разрушения узлов молекулярной сетки. Среднее время жизни узлов экспоненциально зависит от температуры, поэтому при более высоких температурах разрушение узлов идет с большей скоростью. В результате такого распада сетки цепи свертываются, переходя в наиболее вероятное неориентированное состояние с максимальной энтропией. Поэтому

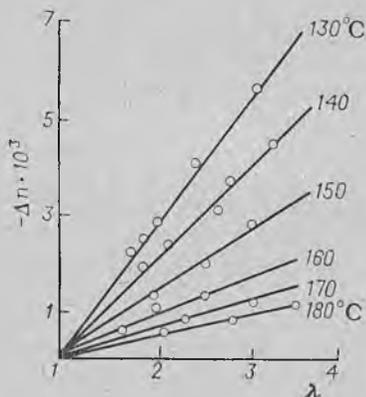


Рис. VI.1. Зависимость коэффициента двойного лучепреломления  $\Delta n$  от степени вытяжки  $\lambda$  при различных температурах (полимер—аморфный полистирол, время вытяжки 2 с).

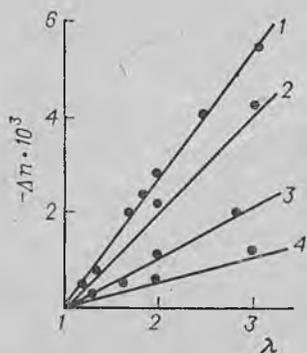


Рис. VI.2. Зависимость коэффициента двойного лучепреломления  $\Delta n$  от степени вытяжки  $\lambda$  при разном времени вытяжки (полимер—аморфный полистирол, температура 130 °C):  
1 — 2 с; 2 — 20 с; 3 — 3 · 10² с;  
4 — 1,8 · 10³ с.

при одной и той же степени вытяжки при более высокой температуре большее число цепей находится в неориентированном состоянии. Однако даже если бы сетка была стабильной, все равно дезориентирующее влияние теплового движения, которое при повышенных температурах происходит более интенсивно, приводило бы к уменьшению степени ориентации с увеличением температуры вытяжки. Это подтверждается уменьшением коэффициента двойного лучепреломления с повышением температуры в каучуках [48].

При увеличении времени вытяжки при прочих равных условиях степень ориентации уменьшается (рис. VI. 2). Чем больше времени полимер находится под нагрузкой, тем глубже произойдет разрушение сетки и тем больше цепей окажется в неориентированном состоянии. Этим объясняется и рост степени ориентации при увеличении скорости вытяжки в режиме вытягивания с постоянной скоростью (рис. VI.3). Чем медленнее проводится вытягивание, тем большее число узлов разрушается и тем больше цепей оказывается в неориентированном состоянии.

Свойства полимера в ориентированном состоянии определяются не только средней степенью ориентации макромолекул, но и более тонкими особенностями его строения. Наличие у полимеров сравнительно широкого распределения по длинам цепей и узлов молекулярной сетки разной стабильности приводит к тому, что появляются качественные отличия в ориентации полимера, вытянутого при высокой и низкой температуре. Чем выше температура вытяжки, тем интенсивнее идет процесс разрушения узлов молекулярной сетки, причем в первую очередь разрушаются слабые узлы. Конфигурационные и конформационные изменения цепей при их растяжении лимитируют более стабильные, но реже расположенные узлы. Поэтому все большая доля коротких молекул выходит из напряженного состояния и оказывается в свернутом неориентированном состоянии. В этом случае ориентированными оказываются преимущественно макромолекулы с большой молекулярной массой. Степень их ориентации непрерывно растет с увеличением степени вытяжки. Они находятся как бы в растворе неориентированных молекул с низкой молекулярной массой. Поэтому два образца, ориентированные до одинаковой степени при высокой и низкой температуре, могут отличаться не только общими удлинениями, но и длинами ориентированных молекул. В первом случае образец ориентирован в основном за счет длинных молекул, во втором — за счет всех молекул, имеющих в образце.

Если обозначить направление действия растягивающих образец сил через  $z$ , то в качестве меры ориентации полимерных цепей можно выбрать величину  $\cos^2 \theta$  (здесь  $\theta$  — угол между направлением  $z$  и направлением ориентации сегментов). Когда все сегменты цепи ориентированы в одном направлении, то  $\cos^2 \theta = 1$ . Полностью ориентированный аморфный полимер можно рассматривать как один макроскопический нематический домен.

Установим связь между внешней силой  $P$ , действующей на каждую макромолекулу, и ее относительным удлинением  $\Delta L/L_0$ , где  $\Delta L$  — упругое удлинение полностью выпрямленной макромолекулы. Длина такой макромолекулы  $L = lN \sin \varphi$  (здесь  $l$  — длина звена,  $N$  — число звеньев цепи, а  $\varphi$  — половина угла между звеньями). Абсолютное изменение выпрямленной длины макромолекулы  $\Delta L$  складывается из изменения длины цепи за счет растяжения химических связей  $\Delta L_1$  и за счет деформации валентных углов  $\Delta L_2$ , т. е.

$$\Delta L = \Delta L_1 + \Delta L_2 = N \sin \varphi \Delta l + N l \cos \varphi \Delta \varphi \dots \quad (\text{VI. 1})$$

Работа, производимая внешней силой при растяжении химических связей  $A_1 = \frac{1}{2} N P \sin \varphi \Delta l$  и при деформации валентных углов

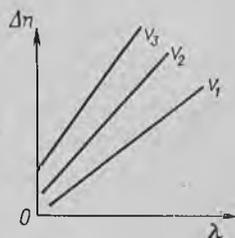


Рис. VI.3. Зависимость коэффициента двойного лучепреломления  $\Delta n$  от степени вытяжки  $\lambda$  при двухосном ориентировании и разных скоростях вытяжки:  $v_3 > v_2 > v_1$ .

$A_2 = 1/2 NPl \cos \phi \Delta \phi$ , переходит в потенциальную энергию растяжения цепи.

Для учета распределения ориентаций сегмента введем функцию ориентации  $\rho(\theta)$ . Вероятность того, что сегмент ориентирован под углом между  $\theta$  и  $\theta + d\theta$  есть:

$$dW(\theta) = C \rho(\theta) \sin \theta d\theta \quad (\text{VI. 2})$$

Если принять, что вклад в модуль Юнга отдельного сегмента есть  $E = E(\theta)$ , то модуль Юнга вдоль оси ориентации для образца в целом равен:

$$E = \int_0^{\pi} E(\theta) dW(\theta) = C \int_0^{\pi} E(\theta) \rho(\theta) \sin \theta d\theta \quad (\text{VI. 3})$$

Так как в случае неориентированного полимера (хаотическое пространственное расположение сегментов макромолекул)  $\overline{\cos^2 \theta} =$

$= \int_0^{\pi} \cos^2 \theta dW(\theta) = 1/3$ , то для реальных ориентированных полимеров  $1/3 < \overline{\cos^2 \theta} < 1$ .

Ценную информацию о процессах, протекающих в полимере при вытяжке, можно получить с помощью метода изометрического нагрева (см. гл. I). По диаграммам изометрического нагрева (ДИН) можно установить условия вытяжки, так как между формой кривых и механическими свойствами полимера существует определенная связь. Метод изометрического нагрева является обратным по отношению к методу термомеханических кривых. Если при снятии последних поддерживается постоянное напряжение и регистрируется развитие деформации при постоянном повышении температуры, то метод изометрического нагрева предусматривает регистрацию внутренних напряжений, возникающих при постепенном нагреве образца при постоянной деформации растяжения. При этом, если вначале образец не был нагружен, то при некоторой температуре в нем начинает развиваться растягивающее усилие. Оно достигает максимума и затем постепенно падает (рис. VI. 4). Форма диаграмм изометрического нагрева существенно зависит от режима вытяжки (кратности, скорости и температуры). С увеличением кратности вытяжки величина максимальных напряжений на ДИН возрастает (рис. VI. 4, а). Для полимеров с достаточно высокой температурой размягчения (таких, как полиметилметакрилат), кроме того, смещается в сторону низких температур начало роста напряжений (рис. VI. 4, б). Увеличение скорости вытяжки при постоянных кратности и температуре вытяжки приводит к увеличению максимального напряжения  $\sigma_{\text{макс}}$  и к уширению максимума (рис. VI. 4, в). С повышением температуры вытяжки при постоянных кратности и скорости вытяжки максимальное напряжение  $\sigma_{\text{макс}}$  уменьшается, а максимум уширяется. В отдельных случаях возникает даже плато (рис. VI. 4, г). Вид этих диаграмм тесно связан с силовым режимом предварительной вытяжки:

напряжение в максимуме  $\sigma_{\text{макс}}$  почти точно соответствует усилию, существовавшему в образце в момент фиксации структуры полимера при охлаждении. Максимальное напряжение  $\sigma_{\text{макс}}$  монотонно возрастает с увеличением коэффициента двойного лучепреломления при повышении предварительной ориентации. Условия

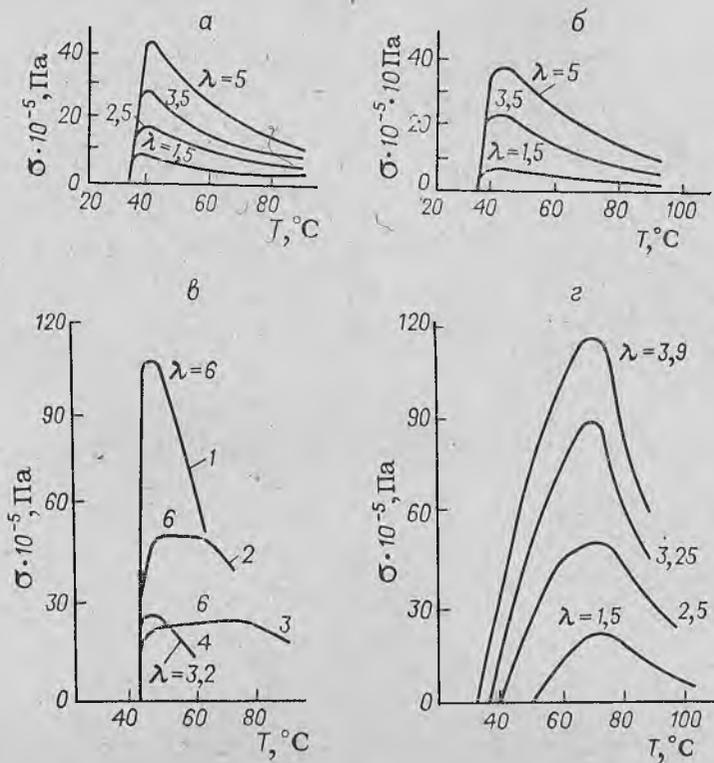


Рис. VI.4. Диаграммы изометрического нагрева образцов ПВА и ПММА, отличающихся режимом предварительной вытяжки ( $\lambda$ ,  $T_B$ ,  $v$  — степень, температура и скорость предварительной вытяжки):

а — ПВА,  $T_B = 50^\circ\text{C}$ ,  $v = 1,2\%/c$ ; б — ПВА,  $T_B = 50^\circ\text{C}$ ,  $v = 0,128\%/c$ ; в — ПВА,  $v = 2,58\%/c$ ,  $T_B$ : 1 —  $51,5^\circ\text{C}$ , 2 —  $70^\circ\text{C}$ , 3 —  $90^\circ\text{C}$ ; 4 —  $51,5^\circ\text{C}$ ; г — ПММА,  $T_B = 105^\circ\text{C}$ ;  $v = 2,58\%/c$ .

вытяжки (температура и скорость) на этот процесс не влияют: все точки ложатся на одну кривую (рис. VI.5).

Однако напряжение  $\sigma_{\text{макс}}$  вполне однозначно связано с коэффициентом двойного лучепреломления лишь для конкретного материала с заданной молекулярной массой; вообще же при изменении молекулярной массы одним и тем же значениям коэффициента двойного лучепреломления могут соответствовать весьма различные  $\sigma_{\text{макс}}$ . Как показали Кувшинский и Лайус, грубо это можно объяснить постепенным удлинением цепей флуктуационной сетки

с ростом молекулярной массы. При малых  $M$  максимальной ориентации соответствуют полностью распрямленные цепи, и по достижении  $\sigma_{\text{макс}}$  система начинает течь. При существенно больших  $M$  практически та же ориентация может быть осуществлена с сохранением значительного количества узлов типа перехлестов; этому будет соответствовать тот же коэффициент двойного лучепреломления, но для начала течения, которое в изометрическом режиме проявляется как спад напряжения, потребуется большая температура и, соответственно, большее  $\sigma_{\text{макс}}$ . Различиями в температуре максимума внутреннего напряжения для аморфных полимеров в опытах такого рода обычно можно пренебречь, но различия  $\sigma_{\text{макс}}$  при одинаковых  $\cos^2 \theta$  могут быть весьма велики; столь же велики и различия прочностей соответствующих образцов.

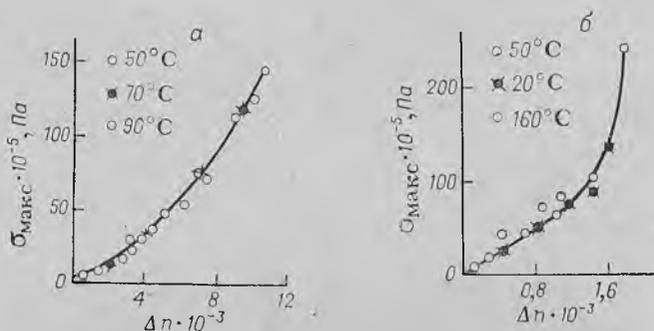


Рис. VI. 5. Зависимость напряжения в максимуме  $\sigma_{\text{макс}}$  на диаграмме изометрического нагрева от коэффициента двойного лучепреломления  $\Delta n$ :  
а — ПВА; б — ПММА.

Поэтому изометрический нагрев, не давая в явном виде функцию ориентации  $\rho(\theta)$ , во многом является более информативным методом о структуре ориентированных аморфных полимеров (и кристаллических тоже — см. [31], дополнения II и III)), чем коэффициент двойного лучепреломления.

Как видим, измерение коэффициента двулучепреломления оказывается методом, нечувствительным по отношению к длинам цепей реальной или флуктуационной сетки — в отличие от ДИН.

Представления о сеточном строении линейных аморфных полимеров позволяют объяснить особенности диаграмм изометрического нагрева. При нагревании в полимере протекают два конкурирующих процесса, один из них ответственен за повышение напряжений, другой — за их релаксацию. Первый процесс связан с обычной кинетической упругостью, а второй — с распадом молекулярной сетки. В ориентированном полимере возникают силы, стремящиеся вернуть образец в первоначальное неориентированное состояние. Этому препятствует вандерваальсово взаимодействие между макромолекулами. При сравнительно низких температурах

тепловое движение не может преодолеть это взаимодействие и незакрепленный образец не сокращается, а в закрепленном не возникают внутренние напряжения. При повышении температуры тепловое движение уже способно преодолеть тормозящее вандерваальсово взаимодействие и образец стремится сократиться. Для поддержания постоянного удлинения требуется приложить растягивающее напряжение, что в методе изометрического нагрева делается автоматически; это внешнее напряжение, естественно, в точности равно развивающемуся внутреннему. Величина его будет расти с дальнейшим повышением температуры. На этой стадии распад самой сетки идет медленно и практически не сказывается на величине растущего напряжения. Наконец, при достаточно высокой температуре отчетливо проявляется и второй процесс, приводящий уже к релаксации напряжения и проявлению на диаграммах изометрического нагрева  $\sigma = f(T)$  максимума. При дальнейшем повышении температуры преобладает процесс распада сетки и напряжение релаксирует до нуля, что, как уже отмечалось, эквивалентно течению.

### § 3. ВАЖНЕЙШИЕ СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННЫХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В результате ориентационной вытяжки линейных аморфных полимеров возникает анизотропия их физических свойств вдоль и поперек направления вытяжки. При этом для различных свойств подобная анизотропия выражена по-разному. Например, для двойного лучепреломления и механической прочности анизотропия довольно значительна, а для модуля упругости — гораздо слабее, если только полимер не доведен до сверхориентированного состояния, когда начинается фибриллизация. Впрочем, фибриллизация чаще наблюдается у некристаллизующихся полужестких полимеров и всегда — у кристаллизующихся. Кроме того, анизотропия свойств зависит от типа полимера. По сравнению с кристаллическими аморфные полимеры при вытяжке ориентируются плохо: даже при больших степенях вытяжки остается довольно большой разброс направлений ориентации сегментов макромолекул.

Результаты экспериментального изучения анизотропии модуля упругости при вытяжке линейных аморфных полимеров неоднозначны. Кажущееся противоречие экспериментальных данных объясняется тем, что хотя анизотропия модуля упругости должна существовать всегда, у разных полимеров она выражена по-разному.

У полимеров, подвергнутых ориентационной вытяжке, внутреннее строение существенно меняется, что отражается на диаграммах растяжения, характеризующих их деформационно-прочностные свойства. В общем случае на диаграммах растяжения можно выделить три участка (рис. VI.6): *I* — начальный крутой участок; *II* — пологий (между участками *I* и *II* иногда наблюдается небольшой максимум напряжений) и *III* — участок крутого подъема.

Наличие одного, двух или трех участков и их протяженность определяются условиями вытяжки. Изотропный или слабо ориентированный полимер имеет малые удлинения при разрыве и разрушается на I участке диаграммы растяжения. Увеличение степени предварительной вытяжки приводит к появлению II и III участков. Одновременно увеличиваются удлинения при разрыве и растяжение образцов будет характеризоваться более высоким уровнем напряжений. При дальнейшем увеличении степени вытяжки последний участок II сокращается или даже полностью исчезает, а участок III становится круче. Разрушение происходит при более высоких напряжениях. Влияние ориентации на модуль упругости при

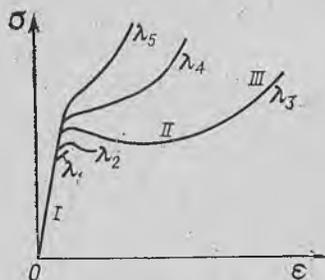


Рис. VI.6. Типичные диаграммы растяжения линейного аморфного полимера, подвергнутого предварительной вытяжке при различных степенях вытяжки:  $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3 < \lambda_4 < \lambda_5$ .

малых деформациях полимера в случае малых и средних степеней вытяжки незначительно, но очень резко возрастает вблизи предельной молекулярной ориентации цепей полимера.

Разрушающее напряжение при растяжении  $\sigma_r$  при увеличении степеней предварительной вытяжки растет, однако в некоторых случаях при больших степенях вытяжки на кривых  $\sigma_r - \lambda$  обнаруживается максимум и падение  $\lambda$  при дальнейшем увеличении  $\sigma_r$  (рис. VI, 7а, в). Зависимость удлинения при разрыве  $\epsilon_r$  от степени предварительной вытяжки всегда имеет максимум, причем он всегда расположен при меньших  $\lambda$ , чем на кривых  $\sigma_r$  (рис. VI, 7б, г).

Форма диаграммы растяжения аморфных полимеров (при низкой температуре испытания) в основном определяется степенью ориентации звеньев макромолекул. Другие параметры строения (длина цепей сетки и стабильность ее узлов) существенной роли не играют. При заданном коэффициенте двойного лучепреломления диаграмма растяжения образца будет иметь определенную форму, не зависящую от условий его вытяжки. Указанное соответствие диаграмм растяжения и коэффициента двойного лучепреломления имеет место лишь при температурах испытания, лежащих на десятки градусов ниже температуры размягчения, а при температурах близких к ней оно нарушается.

С другой стороны, момент разрушения образца, т. е. разрушающее напряжение и удлинение при разрыве, не определяется одним только коэффициентом двойного лучепреломления  $\Delta n$ . Образцы с одинаковым  $\Delta n$ , ориентированные в различных условиях, могут разорваться на разных стадиях растяжения, хотя до момента разрыва одного из образцов диаграммы растяжения их полностью совпадают. Таким образом, по степени ориентации также невозможно однозначно определить прочностные характеристики ориентированных полимеров. Однозначную связь прочности и разрыв-

ных удлинений со строением ориентированного полимера удается установить, если в качестве характеристик его строения рассматривать два параметра: среднюю степень ориентации звеньев макромолекул и число цепей молекулярной сетки в единице объема. Это объясняется тем, что одна и та же степень ориентации может быть получена только за счет длинных молекул или за счет коротких молекул и коротких участков длинных молекул. Образцы,

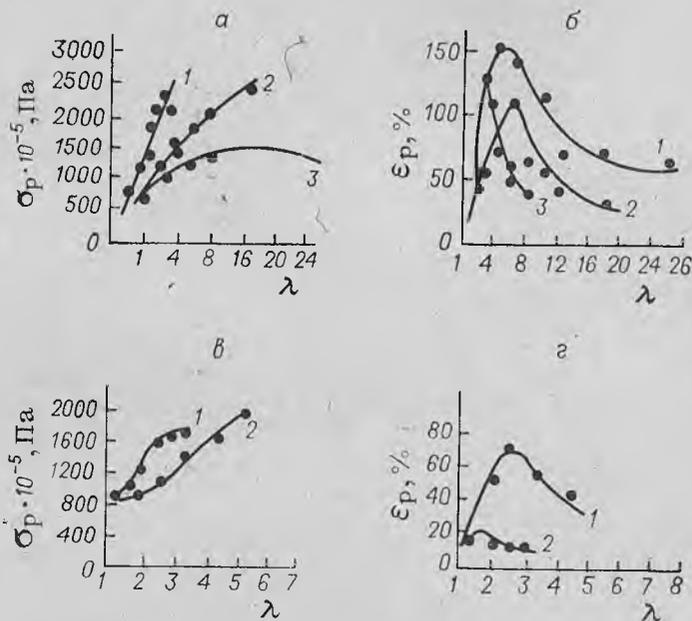


Рис. VI.7. Зависимости  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  от степени вытяжки: а, б—ПВА (1—50, 2—70, 3—90°С); в, г—ПММА (1—105, 2—120°С).

вытянутые при высокой температуре, обладают более редкой сеткой с длинными цепями и имеют повышенную прочность по сравнению с образцами, полученными при низкотемпературной вытяжке. Зависимость, представленная на рис. VI.8, линейная и может быть выражена формулой:

$$\sigma = \sigma_0 \left( 1 + \alpha \frac{\Delta n}{\Delta n_0} \right) \quad (\text{VI. 4})$$

где  $\Delta n_0$  — коэффициент двойного лучепреломления идеально ориентированного полимера. Наклоны прямых, т. е. коэффициенты упрочнения  $\alpha$ , тем больше, чем больше молекулярная масса цепи сетки  $M_c$  или длина ориентированных цепей сетки (рис. VI.9). При одинаковой степени ориентации прочность больше у образца с более высокой  $M_c$ .

Каждая прямая на рис. VI.8 отвечает полимеру, ориентированному за счет укладки молекул приблизительно постоянной длины. Это позволяет произвести экстраполяцию прямолинейной

зависимости за пределы экспериментально осуществимых степеней ориентации молекул полимера и, в частном случае, к значению  $\Delta n/\Delta n_0 = 1$ . Для такого идеального состояния полимера

$$\sigma_{\text{макс}} = \sigma_0 (1 + \alpha) \quad (\text{VI.5})$$

т. е. предельная прочность больше у тех идеально ориентированных образцов, у которых ориентация осуществляется длинными молекулами. Отношение  $\sigma_{\text{макс}}/\sigma_0$  показывает, во сколько раз увеличивается прочность полимера при полной ориентации его цепей. Например, для полистирола  $\sigma_{\text{макс}}/\sigma_0 = 78$ . Отношение теоретической прочности к реальной для многих твердых тел, в том числе и для полимеров, оценивается цифрой 100. Так, получающаяся для полиэтилентерефталата величина  $\sigma_{\text{макс}}/\sigma_0$  близка к этой цифре.

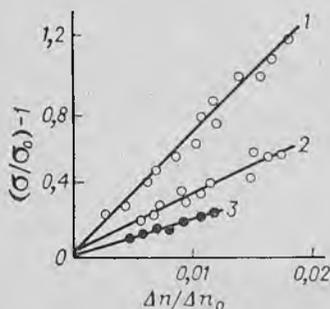


Рис. VI. 8. Зависимость относительного упрочнения полистирола от коэффициента двойного лучепреломления:

$M_c = 1 - 1,4 \cdot 10^6$ ;    2 —  $1,2 \cdot 10^4$   
 $3,6 \cdot 10^3$ .

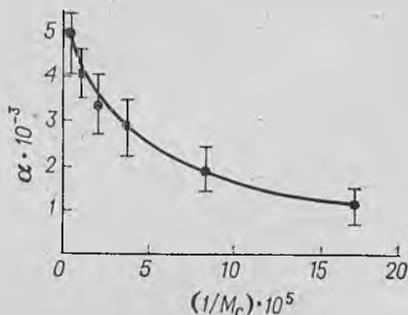


Рис. VI. 9. Зависимость коэффициента упрочнения  $\alpha$  от  $M_c$  для полистирола.

В случае предельной ориентации полимера все его цепи натянуты, поэтому они одновременно и в одинаковой мере воспринимают нагрузку, и образец имеет наибольшую прочность. С уменьшением степени ориентации число предельно вытянутых молекул уменьшается и они становятся все более перегруженными по сравнению с невытянутыми. Разрыв молекул в наиболее опасном месте образца в этом случае происходит не одновременно, а поочередно, вследствие чего прочность образцов непрерывно уменьшается. Для неориентированных образцов эта очередность разрывов молекул является причиной весьма низкого значения  $\sigma_0$ .

Твердые аморфные полимеры обладают большим резервом прочности, однако это не означает, что любой полимер можно использовать для получения высокопрочного технического волокна. В значительной степени эта возможность ограничивается трудностями получения соответствующей ориентации макромолекул и в еще большей мере — принципиальной (по термодинамическим причинам) неустойчивостью этой ориентации, приводящей к так

называемым ориентационным катастрофам [22]. Поэтому некристаллизующиеся полимеры не могут быть волокнообразующими. Наоборот, у кристаллизующихся полимеров избыток энергии, возникающей в процессе ориентации, компенсируется теплотой ориентационной кристаллизации, и они в ориентированном и даже сверхориентированном состоянии вполне устойчивы.

О влиянии длины цепей и их распределения на механические свойства изотропных и подвергшихся ориентационной вытяжке полимеров в литературе имеются весьма противоречивые сведения. Имеются данные о линейной зависимости между прочностью капронового волокна и величиной обратной молекулярной массы\*, но это — кристаллизующийся полимер и поэтому к подобным корреляциям следует отнести осторожно. Наиболее существенные изменения прочности связываются с областью молекулярных масс  $3 \cdot 10^3$ — $15 \cdot 10^3$ , т. е. там, где резко меняется прочность изотропного полимера. Обнаруживается также линейная зависимость между логарифмом прочности волокна и обратной величиной молекулярной массы полимеров, однако, в случае волокон, которые всегда кристалличны, тип зависимости любого параметра от  $M$  связан не с готовой структурой, а с технологической предысторией, где доминируют реологические факторы. Для ориентированных пленок поливинилацетата наблюдается линейное увеличение прочности с молекулярной массой. Однако эта зависимость четко проявляется лишь по достижении молекулярных масс, при которых прочность изотропного поливинилацетата становится неизменной. При изучении аморфных полиметилметакрилата, полистирола и поливинилацетат, получаются близкие результаты, хотя соответствующие зависимости не являются строго линейными. На механические свойства ориентированных полимерных материалов гораздо больше влияют условия формования и вытяжки волокон и пленок [22]. Влияние молекулярной массы на механические свойства линейных аморфных полимеров следует оценивать с учетом изложенных представлений об их квазисетчатом строении. Прочность и другие механические свойства полимеров определяются их строением, однако при формовании и вытяжке волокон молекулярная масса полимера регулирует протекание процессов ориентации макромолекул, определяя структурные особенности и свойства получаемых полимерных материалов.

Деформационные свойства ориентированных твердых полимеров (как и прочностные) отличаются рядом особенностей. Во-первых, ориентированные материалы обладают анизотропией упругих свойств. Во-вторых, они обладают более высокими значениями предела вынужденной эластичности\*\*, величина которого тем

---

\* Журков С. Н., Абасов С. А. ФТТ, 1962, т. 4, с. 2184—2192.

\*\* Т. е. высокоэластической деформации, развивающейся при очень медленном растяжении ниже  $T_g$ ; обратимость этой деформации выявляется при нагревании выше  $T_g$ ; природа этого эффекта становится легко понятной при рассмотрении рис. 11.2. — *Прим. ред.*

больше, чем выше степень молекулярной ориентации. В-третьих, деформация вдоль оси ориентации характеризуется большим внутренним трением и вязкостью. Строение ориентированных линейных аморфных полимеров достаточно полно характеризуется двумя параметрами: средней степенью ориентации макромолекул, оцениваемой, например, по коэффициенту двойного лучепреломления  $\Delta n$  и числом цепей молекулярной сетки в единице объема  $N_c$  (или молекулярной массой цепи сетки  $M_c$ ). Зная эти параметры, можно довольно точно предсказывать форму диаграммы растяжения, прочность и разрывное удлинение для образцов любой молекулярной массы. С ростом величины  $\Delta n$  и  $N_c^{-1}$  прочность полимера повышается независимо от его молекулярной массы. Однако оптимальная ориентационная вытяжка сильно зависит от молекулярной массы полимера; следовательно, для заданных условий вытяжки правильный выбор молекулярной массы полимера может иметь решающее значение для достижения высоких значений прочности. По существу, выбор  $M$  и соответствующих условий вытяжки (температура, кратность, скорость и т. д.) могут проводиться при использовании правила логарифмической аддитивности (см. гл. V) применительно к продольной вязкости.

#### § 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОРИЕНТАЦИИ ГИБКОЦЕПНЫХ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

В настоящее время можно считать твердо установленным микрогетерогенное строение ориентированных аморфно-кристаллических полимеров. С помощью рентгенографии под малыми углами установлено закономерное чередование вдоль оси ориентации участков с различной плотностью (так называемые большие периоды). Рентгенография под большими углами показывает, что в более плотных участках макромолекулы уложены в кристаллическую решетку, а в менее плотных такой упорядоченности в расположении макромолекул нет. Большие периоды были впервые обнаружены Гессом и Киссигом по наблюдению рентгеновских меридиональных слоевых рефлексов в области малоугловой дифракции. Согласно их представлениям, в ориентированном полимере чередуются кристаллические области, разделенные аморфными участками. При этом, период чередования оказывается равным экспериментально наблюдаемому большому периоду. Одна и та же макромолекула поочередно проходит через несколько кристаллических и аморфных участков.

Бонаром и Хоземаном предложена одна из возможных схем строения ориентированных кристаллических полимеров (рис. VI. 10). Согласно этой модели часть молекул на границе кристалла с аморфной областью сворачивается на себя и возвращается в кристалл, образуя складки. Подобных представлений о строении ориентированных полимеров придерживаются также Келлер, Флори, Петерлин и Скульо, считающие, что надмолекулярная структура ориентированных кристаллических полимеров представляет собой

периодическое чередование пластинчатых кристаллов и аморфных областей\*. При этом цепи в кристаллах имеют складчатую конформацию, однако некоторые из них переходят из одного кристалла в другой через аморфную прослойку.

Журков с сотрудниками предлагают две схемы строения ориентированных аморфно-кристаллических полимеров (рис. VI.11, VI.12) [16]. Модель, представленная на рис. VI.11, лучше соответствует электронномикроскопическим данным. Методом электронной микроскопии сравнительно хорошо наблюдаются длинные фибриллы с поперечными размерами порядка десятков нанометров, внутреннее же строение фибрилл, т. е. большие периоды, просматриваются плохо. Другая модель (рис. VI.12) ближе к рентгенографическим данным. Метод малоуглового рентгеновского рассеяния хорошо регистрирует чередование вдоль оси ориентации

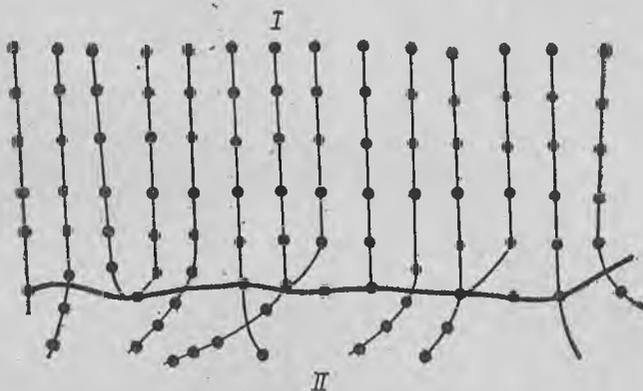


Рис. VI.10. Схема строения аморфно-кристаллической переходной области по Бонару и Хоземану:

I — кристаллическая зона; II — аморфная.

кристаллических и аморфных участков, т. е. большие периоды, но не указывает на наличие разграниченных фибрилл. По-видимому, строение реальных полимеров является промежуточным. Весьма важен вопрос о строении аморфных межкристаллитных прослоек. Разными авторами предлагаются различные схемы аморфно-кристаллических переходов. В соответствии со схемой бахромчатых фибрилл [54] часть молекул на границе кристалла уходит вбок, не попадая в другой кристалл (рис. VI.13). Согласно схеме Хоземана — Бонара — Келлера имеется складчатая конформация молекул в кристалле и только часть из них является проходными, осуществляя связь между кристаллитами вдоль оси ориентации (рис. VI.14). Подобных же взглядов на строение аморфных прослоек придерживаются Журков с сотрудниками. В предлагаемой ими модели последовательно включенных

\* См. сноску на стр. 122, а также Keller A., Koll. Z., 1959, Bd. 65, S. 34—47.

кристаллических и аморфных прослоек (см. рис. VI.11) прочность определяется, в частности, числом цепей в сечении фибриллы [16, с. 147]. В кристаллите число цепей в поперечном сечении является максимально возможным для данного полимера и при достаточно строгой упорядоченности макромолекул можно считать, что они нагружены равномерно. В аморфных участках такая упорядоченность отсутствует, а участки цепей в них имеют разные контурные длины и различную ориентацию. Однако если бы все цепи переходили из одного кристаллита в другой, то в сечении аморфной

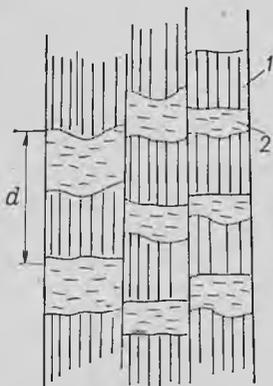


Рис. VI.11. Схема строения аморфно-кристаллического полимера по электронномикроскопическим данным:

1 — кристаллит; 2 — аморфная область ( $d$  — большой период).

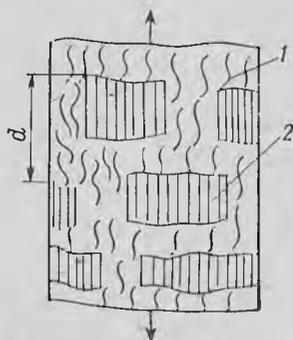


Рис. VI.12. Схема строения аморфно-кристаллического полимера по рентгенографическим данным:

1 — аморфная зона; 2 — кристаллит ( $d$  — большой период).

прослойки их было бы достаточно много. Кроме того, при растяжении полимера вдоль оси ориентации было бы естественным предположить уплотнение аморфных прослоек. Однако эксперимент показывает, что плотность аморфных прослоек при растяжении падает. По-видимому, низкая реальная прочность полимеров, а также следующее из опыта уменьшение плотности аморфных прослоек при нагружении лучше согласуется со схемой строения аморфных участков, представленной на рис. VI.14. В этом случае уменьшение плотности аморфных прослоек при растяжении схематически можно представить, как показано на рис. VI.15. Существенной деталью этой схемы является наличие складчатой конформации цепей в кристаллитах, поэтому число проходных цепей составляет лишь часть от общего числа цепей в поперечном сечении кристаллита. Подробнее о надмолекулярной организации ориентированных кристаллизующихся полимеров см. в работе [31, с. 502].

Перейдем к рассмотрению закономерностей разрушения этого типа полимеров,

Развитие физики твердого тела сделало возможным рассчитать прочность кристалла, исходя из прочности межатомных связей [25, с. 13]. При этом структура кристалла считалась идеальной (монокристалл). Однако оказалось, что реальная прочность намного ниже теоретической, ибо материалы всегда содержат дефекты, или они появляются под действием тепловых флуктуаций и напряжений в процессе нагружения. Эти дефекты являются концентраторами напряжений и вследствие этого преимущественными местами разрыва связей. Величина напряжения на дефектах может во много раз превосходить номинальное напряжение, что и объясняет низкие значения реальной прочности.

Все сказанное почти полностью относится и к полимерам. Реальная прочность полимеров также на несколько порядков

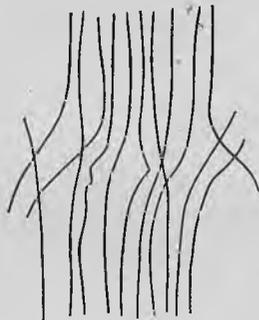


Рис. VI. 13. Схема строения бахромчатых фибрилл.

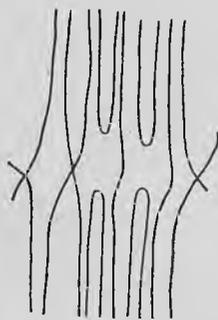


Рис. VI. 14. Схема строения аморфно-кристаллического полимера по Хоземану — Бонару — Келлеру.

меньше вычисленной для идеального полимерного кристалла [24, т. 1, с. 759; т. 2, с. 515; 39, с. 218]. Даже аморфные полимеры, несмотря на то, что надмолекулярные структуры в них относительно слабо развиты, имеют неоднородное строение. Масштаб неоднородностей структуры полимеров — микроскопический: он намного меньше размеров образца и в то же время больше молекулярных размеров. Микрон неоднородность структуры полимеров приводит к тому, что механические напряжения, возникающие при действии внешних сил, распределяются по объему полимера весьма неравномерно. Масштаб неоднородностей поля напряжений по порядку величины совпадает с масштабом неоднородностей структуры. Вследствие неоднородности поля напряжений отдельные микрообъемы полимера оказываются перегруженными, они как бы концентрируют напряжение. Кроме того, реальные материалы содержат дефекты в виде микротрещин, царапин и т. д., которые также являются концентраторами напряжений. Напряжение в местах концентрации может во много раз превосходить номинальное.

Разрыв связей происходит главным образом в местах концентрации напряжений, которые являются как бы очагами разрушений. Разрушение полимеров носит всегда локальный характер: разрушения накапливаются в перегруженных микрообъемах, распространяясь оттуда в виде трещин на соседние объемы.

В ориентированных аморфно-кристаллических полимерах роль слабых мест играют аморфные межкристаллитные прослойки. Цепи в таких прослойках, вследствие того что их меньше в поперечном сечении, чем в кристаллитах, перегружены по сравнению с цепями в кристаллитах. Кроме того, в самих аморфных прослойках цепи имеют разные длины и различную ориентацию, поэтому напряжение на них распределяется неравномерно: больше всего перегружены цепи, имеющие наименьшую длину, равную ширине аморфной прослойки. Поэтому естественно предположить, что именно аморфные области ответственны за низкую прочность полимеров. Это подтверждается работами Журкова с сотрудниками, установившими прямую корреляцию между прочностью капроновых волокон и ориентацией макромолекул в аморфных областях, определяемой методом инфракрасной поляризационной

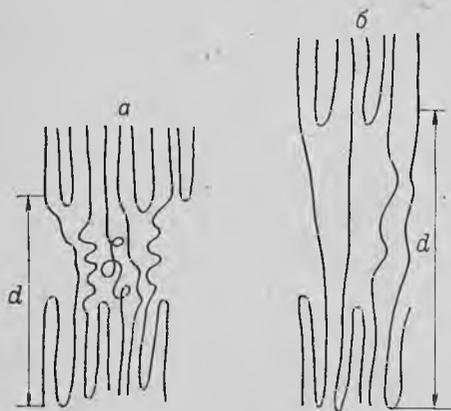


Рис. VI. 15. Схема увеличения большого периода при растяжении:

а — полимер не растянут; б — полимер растянут (d — большой период).

спектроскопии. Ответственность аморфных прослоек за прочность подтверждается также тем, что полученные методом полимеризации в твердой фазе игольчатые кристаллы, у которых отсутствуют большие периоды (нет аморфных прослоек), имеют резко повышенную прочность [16]\*.

При приложении к образцу полимера внешней нагрузки полимерные цепи в аморфных участках оказываются нагруженными неодинаково, так что максимальная нагрузка на цепь, ответственная за начало разрыва образца, в  $\beta$  раз больше средней нагрузки на цепь, вычисленной из условия равнагруженности цепей ( $\beta$  можно назвать коэффициентом перегрузки цепей). Перегруженность цепей обусловлена многими факторами: различной ориентацией цепей, наличием неоднородностей, трещин и т. п. Приближенно можно считать, что

$$\beta = \beta_1 \beta_2 \quad (VI. 6)$$

при этом сомножитель  $\beta_1$  обусловлен дезориентацией, а  $\beta_2$  — причинами, от ориентации не зависящими. Ориентация цепей поли-

\* По поводу других способов получения кристаллов с распрямленными цепями см. § 6.

мера обычно осуществляется при более высокой температуре, чем та, при которой проводится опыт по его разрыву, так что степень ориентации является заданной величиной и в процессе разрыва не меняется. Можно предположить, что между молекулами полимера существуют достаточно сильные и часто расположенные связи, образец полимера деформируется как однородное упругое тело, а сегменты, ориентированные к оси растяжения под разными углами, растягиваются как соответствующие отрезки континуума (I модель).

Если деформация образца  $\varepsilon \ll 1$ , то деформация отрезка, составляющего угол  $\theta$  с направлением растяжения (осью образца), равна

$$\varepsilon_{\theta} = \varepsilon (\cos^2 \theta - \nu \sin^2 \theta) \quad (\text{VI.7})$$

где  $\nu$  — коэффициент Пуассона.

Натяжение участка цепи пропорционально его деформации. Чтобы получить проекцию этой силы на ось образца, нужно умножить ее на  $\cos \theta$ . Кроме того, следует учесть, что число звеньев цепей, составляющих с осью угол  $\theta$  и проходящих через некоторое поперечное сечение образца, пропорционально  $\cos \theta$ . В результате получаем, что средняя нагрузка, приходящаяся на цепь, равна

$$\bar{f} = \bar{f}_0 \int_0^{\pi/2} [\cos^4 \theta (1 + \nu) - \nu \cos^2 \theta] \rho(\theta) \sin \theta d\theta \quad (\text{VI.8})$$

где  $\bar{f}_0$  — натяжение цепи, ориентированной вдоль оси образца;  $\rho(\theta)$  — функция распределения отрезков цепей по направлениям ориентации. Коэффициент перегрузки цепей равен  $\beta_1 = \bar{f}_0 / \bar{f}$ . Чтобы вычислить коэффициент  $\beta_1$ , нужно задать конкретный вид функции распределения. Например, Губановым она выбирается (в неявной форме) в виде [16]:

$$\rho(\theta) = (1 + \mu) \cos^4 \theta \quad (\text{VI.9})$$

Параметр  $\mu$  определяет степень ориентации. При  $\mu = 0$  имеет место полная неупорядоченность, при  $\mu \rightarrow \infty$  — полная ориентация; множитель  $(1 + \mu)$  следует из условий нормировки.

Выражение для коэффициента перегрузки при этом имеет вид:

$$\frac{1}{\beta_1} = \overline{\cos^2 \theta} \left( \frac{1 + \nu}{2 - \cos^2 \theta} - \nu \right) \quad (\text{VI.10})$$

Параметром  $\overline{\cos^2 \theta}$  часто характеризуют ориентацию в образце полимера; экспериментально он определяется наиболее надежно по инфракрасному дихроизму. Величина  $\overline{\cos^2 \theta}$  несет в себе гораздо меньше информации об ориентации полимеров, чем функция распределения. Она связана с дисперсией функции распределения и характеризует ширину функции распределения (как в среднем отличается ориентация сегментов от идеальной ориентации). При  $\overline{\cos^2 \theta} = 1/3$  образец полностью неупорядочен, а при  $\overline{\cos^2 \theta} = 1$  — полностью ориентирован.

Максимальная перегрузка цепей получается для совершенно неориентированного образца, когда  $\overline{\cos^2 \theta} = 1/3$ . Тогда:

$$\beta_1 = \frac{15}{3 - 2\nu} \quad (\text{VI. 11})$$

Из формулы (VI. 11) следует, что коэффициент перегрузки зависит от коэффициента Пуассона. Принимая два крайних значения коэффициента Пуассона 0 и 0,5 (минимальное и максимальное), получаем, что коэффициент перегрузки в полностью неориентированном полимере соответственно равен 5 и 7,5. Это — максимальные значения  $\beta_1$  в модели упругого континуума.

Может быть также использована модель так называемого деформируемого каркаса (II модель). Она относится к случаю, когда межмолекулярные связи слабые и расположены сравнительно редко.

В этом случае сегменты полимерных цепей могут поворачиваться вокруг связей, поэтому растягивающую нагрузку воспринимают только сегменты, параллельные растягивающей силе (оси образца), а остальные части цепей поворачиваются, разгибаются и раскручиваются, почти не оказывая сопротивления.

Чтобы образец ориентированного полимера мог выдерживать нагрузку, следует предположить, что (в отличие от I модели) некоторая конечная доля сегментов цепей более или менее параллельна оси образца. Тогда коэффициент перегрузки будет равен

$$\beta_1 = N/N_0 \quad (\text{VI. 12})$$

где  $N$  — полное число сегментов, а  $N_0$  — число сегментов параллельных оси образца.

По модели деформируемого каркаса:

$$\beta_1 = \frac{2}{3 \overline{\cos^2 \theta} - 1} \quad (\text{VI. 13})$$

Для неупорядоченного полимера  $\overline{\cos^2 \theta} = 1/3$  и формула (VI. 13) дает  $\beta_1 = \infty$ . То обстоятельство, что неупорядоченный полимер оказывается способным нести нагрузку, может быть объяснено следующим образом. Сегменты цепей, составляющих углы с осью образца, не равные нулю, несут некоторую нагрузку, т. е. кроме второй модели как бы частично проявляется I модель. Это играет роль только при малых степенях ориентации и потому приближенно может быть учтено небольшой модификацией формулы (VI. 13), а именно

$$\beta_1 = \frac{2}{3 \left( 1 - \frac{1}{\beta_{\text{макс}}} \right) \overline{\cos^2 \theta} - 1 + \frac{3}{\beta_{\text{макс}}}} \quad (\text{VI. 14})$$

где  $\beta_{\text{макс}}$  — максимальное значение  $\beta_1$ , полученное из опыта с неупорядоченным полимером. Согласно (VI. 14), при  $\overline{\cos^2 \theta} = 1$ ,  $\beta_1 = 1$  при  $\overline{\cos^2 \theta} = 1/3$   $\beta_1 = \beta_{\text{макс}}$ .

Вторая модель не дает возможности вычислить максимальный коэффициент перегрузки, реализующийся в полностью неориентированном полимере — его нужно определять экспериментально.

Как по первой модели (формула VI.10), так и по второй [формулы (VI.13) и (VI.14)] коэффициент перегрузки уменьшается с увеличением степени ориентации, характеризуемой  $\cos^2 \theta$ , т. е. в ориентированном полимере внешняя нагрузка распределяется более равномерно по цепям (это как раз и приводит к увеличению прочности полимера). Однако на опыте получена значительно более сильная зависимость  $\beta_1$  от  $\cos^2 \theta$ , чем это следует из модели упругого континуума. Вторая модель лучше объясняет зависимость коэффициента перегрузки капрона от ориентации [16, с. 278].

В разных температурных интервалах может оказаться ближе к действительности та или иная модель: при низких температурах — первая, при высоких — вторая. Структура и свойства ориентированных аморфно-кристаллических полимеров зависят и от их молекулярного строения, и от степени ориентации. Релаксационные процессы в ориентированном полимере в первом приближении можно рассматривать как суперпозицию их в полностью изотропном и полностью ориентированном образцах. При таком подходе можно использовать методы релаксационной спектроскопии для определения степени ориентации. Очень удобным является акустический метод, позволяющий определить ряд структурных характеристик ориентированных полимеров [55] и непосредственно дающий «коэффициент ориентации» в виде:

$$\kappa = 1/2 (3 \overline{\cos^2 \theta} - 1) \quad (\text{VI.15})$$

#### § 5. ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Обнаружено, что прочность капроновых волокон и пленок полиэтилена, измеренная при температуре жидкого азота, пропорциональна степени вытяжки; причем коэффициент пропорциональности не зависит от температуры, скорости и других параметров режима вытяжки [16]. Иными словами, степень вытяжки полностью и однозначно определяет упрочнение, в отличие от результатов, полученных для аморфных линейных полимеров.

Временные зависимости деформационно-прочностных характеристик полимеров детально были изучены Буссе и Лессингом на хлопковых волокнах и Голландом и Тернером на силикатных стеклах\*. Систематическое изучение временной и температурной зависимости прочности твердых тел и ее связи с механизмом разрушения было проведено Журковым с сотрудниками [16, см. также \*\*].

\* Замечания об обязательности кристалличности для получения волокон касались лишь органических полимеров. Очень сильные межцепные взаимодействия в неорганических полимерах позволяют стабилизировать (термодинамически и кинетически) структуру прочных и сверхпрочных волокон, например стеклянных [25]. — *Прим. ред.*

\*\* Журков С. Н., Нарзулаев Б. Н. ЖТФ, 1953, т. 23, с. 1677—1689.

В результате этих исследований была установлена зависимость долговечности полимеров  $\tau$  от внешнего напряжения и температуры при одноосном растяжении вида

$$\tau = A \exp [(\mathcal{E}_{a0} - \gamma\sigma)/kT] \quad (\text{VI. 16})$$

где  $A$ ,  $\mathcal{E}_{a0}$  — эмпирические постоянные, зависящие от вида материала. Имеющая размерность энергии постоянная  $\mathcal{E}_{a0}$  является энергией активации процесса разрушения и для полимеров близка к энергии активации термической деструкции [16, с. 127]. Величина  $A$ , имеющая размерность времени, численно равна  $10^{-12}$  —  $10^{-13}$  с, т. е. варьирует в пределах периода колебаний атомов или молекул, образующих узлы, обычных кристаллических решеток [18, с. 56]. Постоянная  $\gamma$  с размерностью объема чувствительна к изменениям структуры материала (в частности, к изменениям ориентации полимера) и часто называется структурно-чувствительным коэффициентом. Физический смысл постоянных  $A$  и  $\gamma$  и их выражение через молекулярные константы дается в флуктуационной теории прочности Бартенева [17], которая будет излагаться немного позже.

Формула (VI. 16) объясняется следующим образом. Разрушение образца происходит не потому, что в напряженном полимере участки макромолекул оказываются под нагрузкой, превышающей их критическую прочность, а потому, что внешнее напряжение снижает энергию активации разрыва цепей тепловыми флуктуациями. При этом энергия активации такого разрыва, равная без нагрузки  $\mathcal{E}_{a0}$ , после приложения нагрузки снижается на величину  $\gamma\sigma$ , что приводит к возрастанию скорости флуктуационных разрывов цепей и к понижению долговечности образца.

Существующие кинетические концепции температурно-временной зависимости прочности полимеров делятся на два класса. В одних считается, что основным механизмом, определяющим эту зависимость, является флуктуационный разрыв химических связей макромолекул. В других, что под нагрузкой развивается процесс микровязкого течения, в результате которого спутанные макромолекулярные клубки распрямляются. При этом число держащих нагрузку цепей, пересекающих единичное сечение, уменьшается до тех пор, пока нагрузка на цепь не достигнет ее критической прочности. Тогда образец разрушается атермически. По-видимому, первая концепция лучше отражает действительные процессы, протекающие в аморфно-кристаллических полимерах под нагрузкой. Если бы процессом, подготавливающим разрыв, было микровязкое течение, то на энергию активации  $\mathcal{E}_{a0}$  существенно влияли бы факторы, регулирующие межмолекулярное взаимодействие, такие как ориентация и пластификация, а также длина цепей. Однако эксперимент показывает, что энергия активации  $\mathcal{E}_{a0}$  не зависит ни от ориентации, ни от наличия пластификаторов, ни от молекулярной массы [16]. Кроме того, если бы за разрыв образца были ответственны межмолекулярные силы, то  $\mathcal{E}_{a0}$  не должна была бы обнаруживать корреляцию с энергией активации термодеструкции.

Применение спектроскопии ЭПР показывает, что в нагруженном образце возникает значительное число разорванных цепей.

Межмолекулярное взаимодействие влияет на структурно-чувствительный коэффициент  $\gamma$  в формуле (VI.16). В полимерах с сильным межмолекулярным взаимодействием  $\gamma$  меньше, чем в полимерах со слабым межмолекулярным взаимодействием. Разрушение ориентированных аморфно-кристаллических полимеров происходит по аморфным межкристаллитным прослойкам, которые являются их слабыми местами. Именно в этих прослойках происходит преимущественный разрыв химических связей.

Микроскопическая теория кинетических процессов, протекающих в ориентированных аморфно-кристаллических полимерах под нагрузкой, создана Чевычеловым\*. Эта теория базируется на модели структуры ориентированных аморфно-кристаллических полимеров, изображенной на рис. VI.11. В ее основе лежит термофлуктуационный механизм разрыва полимерных цепей в аморфных участках. Для этой модели характерно последовательное включение кристаллических и аморфных областей. Аморфные области в таких полимерах являются слабыми местами, поэтому именно в них происходит преимущественный разрыв химических связей. Хотя эта теория не является единственной и, вероятно, даже не наиболее корректной, ее целесообразно рассмотреть в деталях, так как она наглядным образом представляет чисто «химические» аспекты термофлуктуационной концепции разрушения ориентированных полимеров. При построении данной теории делаются следующие допущения:

границы между кристаллами и аморфными областями считаются резкими; поверхности раздела областей ортогональны к оси полимерных молекул в кристаллах (рис. IV.16); межмолекулярным взаимодействием в аморфных областях можно пренебречь.

Натяжение в аморфной области между кристаллами участка цепи, имеющего контурную длину  $l'$ , при толщине аморфной области  $b$  с достаточной точностью может быть аппроксимировано линейной зависимостью вида

$$f = \bar{f}(b, l') = f_{0M_1} (b - l') \phi(b - l') \quad (\text{VI.17})$$

\* Чевычелов А. Д. Высокомолекулярное соединение, 1966, т. 1, с. 49—55; Механика полимеров, 1966, № 5, с. 664—670; 1967, № 1, с. 8—18.

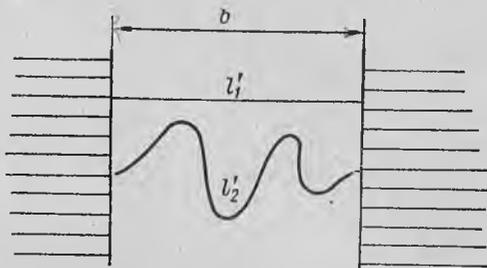


Рис. VI.16. Схема расположения цепей полимера в аморфной области.

Обозначения см. в тексте.

где  $f_0$  — постоянная с размерностью силы, выражающаяся через материальные константы вещества, а  $\mu_1$  — безразмерная постоянная,  $\vartheta(b - l')$  — ступенчатая функция Хевисайда.

Контурные длины  $l'_2$  участков цепей, пересекающих аморфную область, можно считать случайными величинами, описываемыми функцией распределения  $\varphi(l'_2, t)$ . В качестве этой функции целесообразно брать нормальное распределение, усеченное со стороны меньших значений так, чтобы в ненагруженном полимере не было цепей с  $l'_2$  меньшим, чем длина аморфной области  $b$ . Параметры этого распределения подбираются так, чтобы теоретическая кривая ползучести наложилась на экспериментальную.

В первую очередь разрываются тепловыми флуктуациями цепи с наименьшей длиной  $l$ , что приводит к увеличению длины аморфной области и перераспределению нагрузок по неразорванным цепям. Нагружаются новые цепи, у которых длина  $l'$  оказывается меньше новой толщины аморфной области  $b$ . Это происходит до тех пор, пока нагрузка на цепь не станет больше критической. Дальнейшее разрушение происходит атермически.

Теория Чевычелова приводит к выражению для долговечности, совпадающему с (VI.16). Численные результаты автором получены для ориентированного капронового волокна. Энергия активации  $\mathcal{E}_{a0}$  не совпадает с энергией разрыва химической связи, а отличается от нее на малую величину, зависящую от надмолекулярной структуры. Величина структурно-чувствительного коэффициента  $\gamma$  для капрона получается теоретически равной  $0,77 \cdot 10^{-7}$  кДж/м<sup>2</sup>/(моль·Н), тогда как экспериментальное значение для капрона равно  $1,24 \cdot 10^{-7}$ , а значение, экстраполированное на бесконечно большую молекулярную массу —  $1,02 \cdot 10^{-7}$  в тех же единицах.

Для модели идеального полимерного кристалла с равномерно нагруженными цепями без учета и с учетом межмолекулярного взаимодействия получаются большие различия между рассчитанным и измеренным коэффициентом  $\gamma$ , что свидетельствует о несовершенстве этой модели. Модель, положенная в основу теории Чевычелова дает хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных. По-видимому, можно ожидать еще лучшего согласия с экспериментом, если учесть межмолекулярное взаимодействие в аморфных областях, которое особенно существенно при низких температурах.

Теория Чевычелова позволяет объяснить наблюдаемую экспериментально связь между долговечностью и скоростью установившейся ползучести  $\dot{\epsilon}$ :

$$\dot{\epsilon}\tau = \text{const} \quad (\text{VI.18})$$

Автором получена корреляция между скоростью нарастания концентрации концов цепей, возникших при разрыве на установившемся участке, и долговечностью. Однако абсолютное значение концентрации концов цепей в его теории в 200 раз больше, чем

значение концентрации свободных радикалов в экспериментах по спектроскопии ЭПР.

Из теории Чевычелова следует, что основным механизмом, определяющим упругость образца при больших относительных удлинениях, является вытягивание участков цепи из толщи кристалла в аморфную область, а не энтропийная упругость. К недостаткам теории Чевычелова следует отнести то, что она не дает наблюдаемой на опыте локализации разрыва. Реальные полимеры при разрушении распадаются на две или более частей. Согласно же этой теории происходит разрыхление образца по всему объему. Кроме того, Чевычелов рассматривает только разрыв химических связей, но не учитывает обратный процесс — рекомбинацию концов цепей. Однако при небольших напряжениях рекомбинация разорванных связей может играть существенную роль и давать так называемое безопасное напряжение, существование которого отвергается теорией Чевычелова. Возможно, что именно неучетом рекомбинации связей объясняется столь большое расхождение вычисленной и измеренной концентрации концов цепей.

Природа температурной зависимости деформации и прочности как для неориентированных, так и для ориентированных полимеров одинакова: она сводится к флуктуационному разрыву химических связей [17, с. 57].

По характеру разрушения все полимерные материалы можно разделить на низкопрочные и высокопрочные. Полимеры с низкой прочностью уже до нагружения содержат микротрещины и другие дефекты различной степени опасности. Разрушение таких материалов сводится к прорастанию уже готовых микротрещин. В высокопрочных материалах явных дефектов в виде микротрещин нет, поэтому процесс их разрушения сводится к развитию на слабых (перегруженных) местах структуры множества зародышевых дефектов, которые затем под действием напряжения и теплового движения переходят в микротрещины. Дальнейшее разрушение происходит так же, как и для низкопрочных материалов.

Время жизни образца под нагрузкой, или долговечность, можно представить в виде суммы двух времен:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 \quad (\text{VI. 19})$$

В течение времени  $\tau_1$  происходит образование микротрещин на слабых местах структуры, а за время  $\tau_2$  происходит прорастание микротрещин, приводящее к разрыву образца. В зависимости от соотношения времен  $\tau_1$  и  $\tau_2$  полимер будет вести себя как высокопрочный или как низкопрочный. В высокопрочных материалах время  $\tau_1 \gg \tau_2$ , поэтому долговечность определяется временем  $\tau_1$ . В низкопрочных материалах соотношение обратное:  $\tau_1 \ll \tau_2$ , и долговечность определяется прорастанием одной или нескольких наиболее опасных микротрещин. Для полимерных материалов первого типа более пригодна теория Чевычелова, а для материалов второго типа — флуктуационная теория Бартенева, учитывающая кинетику роста микротрещин, рассматривающегося как последо-

вательный разрыв связей в вершине трещины под действием напряжений и тепловых флуктуаций. Долговечность образца при этом определяется прорастанием одной или нескольких наиболее опасных микротрещин.

Механизм процесса роста и смыкания микротрещин в ориентированных полимерах основан на молекулярной модели микротрещины (рис. VI.17). Разрыв связей в вершине трещины, независимо от типа связей, происходит с переходом потенциальной энергии через барьер  $U$  (рис. VI.18). Обратный процесс — рекомбинация связей — сопровождается переходом через барьер  $U'$ . Эта схема для удобства последующего изложения приведена для микротрещины в разгружаемом образце ( $\sigma = 0$ ).

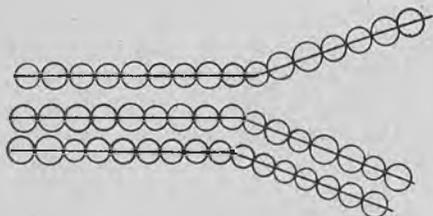


Рис. VI.17. Молекулярная модель микротрещины.

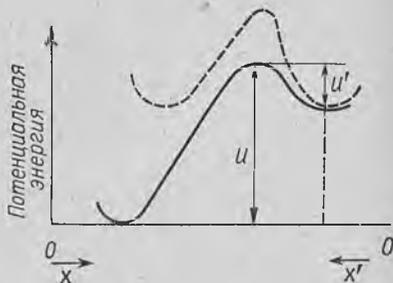


Рис. VI.18. Вид кривой потенциальной энергии по флуктуационной теории прочности.

Обозначения см. в тексте.

Потенциальная энергия частиц в объеме (до разрыва связей) характеризуется межчастичным расстоянием  $x$ , а частиц, находящихся на свободной поверхности (после разрыва связей) — межчастичным расстоянием  $x'$ . Левый минимум потенциальной энергии (см. рис. VI.18) соответствует равновесному положению частиц в объеме вдали от вершины трещины, а правый — равновесному положению частиц, вышедших после разрыва на свободную поверхность. Между двумя минимумами потенциальной энергии неизбежно должен существовать потенциальный барьер. Так как в ненагруженном образце энергия частиц на свободной поверхности больше, правый минимум выше левого и барьер  $U$ , равный энергии активации разрыва связей, больше барьера  $U'$  (энергии активации рекомбинации связей).

В ненапряженном (разгруженном) образце в отсутствие коррозионных процессов трещина постепенно будет смыкаться вплоть до образования начального дефекта или начальной микротрещины, от которых она росла, так как вероятность нахождения частиц в левом минимуме больше, чем в правом. Малые напряжения не изменяют знака асимметрии потенциальной кривой, а при больших напряжениях знак асимметрии меняется (штриховая кривая на рис. VI.18). В результате более вероятным становится разрыв свя-

зей и выход частиц на поверхность трещины. При этом истинное напряжение  $\sigma'$ , рассчитанное на площадь поперечного сечения за вычетом трещины, увеличивается с ростом трещины до тех пор, пока не станет равным критическому напряжению  $\sigma_{кр}$ . После этого начинается вторая, быстрая стадия разрушения ориентированного полимера.

Существуют два характеристических значения перенапряжения в вершине трещины: безопасное  $\sigma_0^* = \beta\sigma_0$  и критическое  $\sigma_{кр}^* = \beta\sigma_{кр}$ . Перенапряжение в вершине трещины, при котором потенциальная кривая становится симметричной, — это безопасное перенапряжение  $\sigma_0^*$ . В этом случае устанавливается динамическое равновесие процессов разрыва и рекомбинации связей. При напряжениях, меньших безопасного, трещина смыкается, а при больших — растет. При перенапряжениях, меньших критического, процесс разрыва и восстановления связей носит флуктуационный характер. При достижении критического перенапряжения связи начинают рваться атермически и наступает быстрая стадия разрушения.

Долговечность образца под действием заданного напряжения в интервале ( $\sigma_0$ ,  $\sigma_{кр}$ ) складывается из времени разрыва на первой и второй стадиях. Из рассмотрения кинетики роста трещины следует интерполяционная формула для долговечности [17], совпадающая с эмпирической формулой (VI. 16):

$$\tau = A \exp [(\mathcal{E}_{a0} - \omega\beta\sigma)/kT] \quad (\text{VI. 20})$$

Коэффициент  $\omega\beta = \gamma$ ,  $\omega$  — элементарный флуктуационный объем, в котором происходит разрыв и восстановление связей при тепловых флуктуациях, а  $\beta$  — коэффициент концентрации напряжений в вершине трещины; коэффициент  $A$  представляет собой не период колебаний атомов  $\tau_0$ , а сложную величину следующего вида

$$A = \frac{\pi r k T \exp(-q/T)}{\lambda v_0 \omega \beta \sigma} \quad (\text{VI. 21})$$

где  $r$  — радиус цилиндрического образца;  $\lambda$  — расстояние, на которое продвигается фронт трещины при каждом акте разрыва связей; константа  $q$  учитывает температурную зависимость энергии активации  $\mathcal{E}_a$ , которую в первом приближении можно считать линейной  $\mathcal{E}_a = \mathcal{E}_{a0} - qT$ .

Экспоненциальная формула температурно-временной зависимости прочности (VI. 20) применима в достаточно широком интервале долговечности  $\tau$ , охватывающем экспериментально наблюдаемые значения от  $10^{-3}$  до  $10^8$  с. Она нарушается лишь непосредственно вблизи критического напряжения  $\sigma_{кр}$  и безопасного напряжения  $\sigma_0$  (рис. VI. 19). При малых напряжениях линейность зависимости  $\lg \tau - \sigma$  нарушается и кривая загибается вверх, асимптотически приближаясь к вертикали, соответствующей безопасному напряжению  $\sigma_0$  или к оси ординат, если  $\sigma_0$  близко к нулю. В ряде случаев были получены долговечности полимеров при очень длительных наблюдениях. При малых напряжениях действительно обнаруживается резкий подъем кривой долговечности,

подтверждающий правильность выводов теории. По-видимому, для ориентированных полимеров существует некоторый предел, ниже которого в отсутствие агрессивных сред разрушения не происходит.

При больших напряжениях, близких к критическому  $\sigma_{кр}$ , которым соответствует долговечность  $\tau < 10^{-3}$  с, кривая временной зависимости прочности пойдет как показано на рис. VI.19 штрихпунктирной линией. Это объясняется тем, что при очень малых

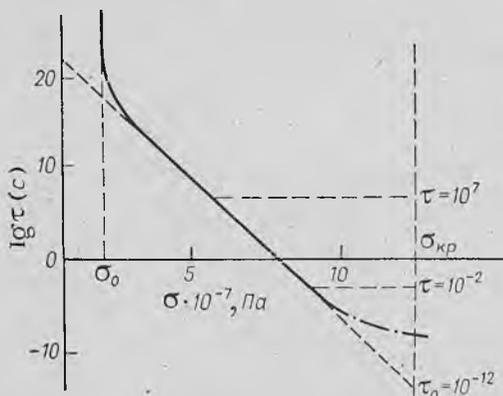


Рис. VI.19. Схема временной зависимости прочности при растяжении полимера.

временах разрушения время жизни образца становится сравнимым с временем приложения нагрузки (ударные испытания) и зависит от скорости распространения упругих волн. В этой области статическое нагружение  $\sigma = \text{const}$  осуществить не удается и прочность в значительной степени зависит от скорости нагружения. При ударных испытаниях процесс разрушения приобретает принципиально иной характер.

Главная предпосылка, лежащая в теории Чевы-

челова, состоит в том, что разрушение ориентированных аморфно-кристаллических полимеров происходит по аморфным прослойкам. Эти прослойки являются концентраторами напряжения: средняя нагрузка, приходящаяся на одну цепь в аморфной области, больше, чем в кристаллите. Аморфные прослойки отличаются друг от друга количеством проходных цепей и, как следствие этого, различной концентрацией напряжения. Можно ввести коэффициент концентрации напряжения  $\beta$  — отношение средней нагрузки на одну цепь в аморфной области  $\bar{f}_a$  к нагрузке на одну цепь в кристаллите  $\bar{f}_k$

$$\bar{f}_a = \int_0^{\infty} f(b, l') \varphi(l', t) dl'$$

$$\alpha m_0 \bar{f}_a = m_0 \bar{f}_k \quad (\text{VI.22})$$

$$\beta = \bar{f}_a / \bar{f}_k = 1/\alpha$$

Здесь  $f(b, l')$  — сила натяжения одной цепи, пересекающей аморфную прослойку, как функция толщины прослойки  $b$  и контурной длины цепи  $l'$ ;  $\varphi(l', t)$  — функция распределения контурных длин цепей в аморфной прослойке во времени;  $m_0$  — концентрация цепей в поперечном сечении кристаллита;  $\alpha$  — доля проходных цепей в аморфной области.

Формулы (VI.22) дают начальный коэффициент концентрации. С течением времени  $t$  он будет увеличиваться, так как из-за разрывов связей число проходных цепей уменьшается. Разрыв будет происходить по наиболее слабым аморфным прослойкам, для которых характерен наибольший коэффициент концентрации  $\beta$ . Если случайно наиболее слабые аморфные прослойки из соседних фибрилл (см. рис. VI.11) оказываются расположенными рядом, то такое состояние их будет являться дефектом структуры. Сами прослойки нельзя называть дефектами, ибо они характерны для строения аморфно-кристаллических полимеров и являются элементами их структуры. Дефектом целесообразно считать аномаль-

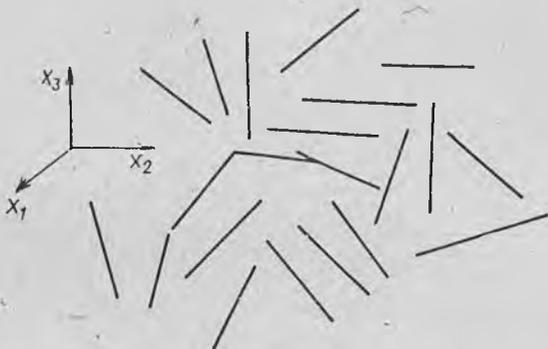


Рис. VI.20. Модель строения полимера по Сяо.

ное, редко встречающееся, не свойственное структуре полимера образование. Пример дефекта — близкое расположение наиболее слабых аморфных прослоек, принадлежащих различным фибриллам. Преимущественный разрыв связей будет происходить в сечении, где имеется такой дефект, ибо здесь образуется микротрещина, которая перерезает затем образец на две или более частей. Можно считать, что теория Чевычелова описывает кинетику разрыва связей в аморфной области на этапе, предшествующем образованию микротрещины.

Иная теория деформационно-прочностных свойств ориентированных твердых полимеров была предложена американским ученым Сяо \*. Модель, которая рассматривается в теории Сяо, состоит из системы произвольно ориентированных линейных элементов (рис. VI.20), которые представляют собой либо отрезки молекулярных цепей, либо цилиндрические области (домены) с определенным числом параллельных макромолекул внутри каждой области. Это может быть либо аморфный стеклообразный полимер, либо кристаллический полимер, кристаллизация которого задержалась на уровне нематической микрофазы, представленной разрозненными цилиндрическими доменами. Каждый линейный

\* Hsiao C. C., Moghe S. R. J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 3857—3861.

элемент в модели Сяо имеет определенную ориентацию относительно системы координат, связанной с образцом. Ориентация линейного элемента определяется единичным вектором  $\vec{s}_i$ . Ориентация всей совокупности линейных элементов описывается функцией распределения.

Если образец подвергается действию внешних сил, то благодаря взаимодействию линейных элементов внешняя сила передается от одного элемента к другому и в результате все элементы оказываются напряженными. В теории Сяо предполагается, что каждый линейный элемент работает только на растяжение или сжатие. При нагружении на каждый элемент будет действовать направленная вдоль элемента сила, величина которой зависит от ориентации элемента. Напряженное состояние полимерного материала (т. е. всей совокупности линейных элементов) характеризуется тензором напряжений, который в теории Сяо строится следующим образом. Напряжение на некоторой элементарной площадке, мысленно выделенной вблизи какой-нибудь точки, создается только элементами, пересекаемыми площадкой надвое. Элементы, не пересекаемые площадкой, вклада в напряжение на ней не вносят. На каждый линейный элемент действует растягивающая (сжимающая) сила. Под действием этих сил линейные элементы начинают постепенно разрушаться.

Каждый линейный элемент может находиться в двух состояниях — разрушенном и неразрушенном, причем напряжение на площадке держат только неразрушенные элементы. Равнодействующая всех сил, действующих на неразрушенные элементы, пересекаемые площадкой, и будет напряжением на этой площадке. Если последовательно рассмотреть три площадки, перпендикулярные трем координатным осям, то получим девять компонент тензора напряжений. Сокращенно это записывается в виде формулы:

$$\sigma_{ij} = \int P q \rho(\omega) \cdot f l s_i s_j d\omega \quad (\text{VI. 23})$$

В этой формуле  $P$  — сила, действующая на отдельный линейный элемент, зависит от его ориентации;  $q$  — концентрация элементов в единице объема;  $f$  — доля разрушенных элементов в единице объема, зависящая от ориентации элемента;  $l$  — длина линейного элемента;  $\rho(\omega)$  — функция распределения ориентаций линейных элементов;  $s_i, s_j$  — единичные вектора, указывающие ориентацию элементов;  $\omega$  — телесный угол.

Важнейшую роль в теории Сяо играет параметр  $f(s_i)$  — доля неразрушенных элементов, пересекаемых площадкой и имеющих заданную ориентацию  $s_i$ . Он уменьшается с течением времени и характеризует кинетику разрушения полимера. Изменение  $f$  со временем описывается в теории Сяо кинетическим уравнением, взятым из теории абсолютных скоростей реакций

$$\frac{\partial f}{\partial t} = K_p (1 - f) - K_{np} f \quad (\text{VI. 24})$$

где  $K_p = \omega_p \exp \{-[\mathcal{E}_a - \gamma P(t)]/kT\}$  — скорость разрушения линейных элементов;  $K_{np} = \omega_{np} \exp \{-[\mathcal{E}_a + \beta P(t)]/kT\}$  — скорость рекомбинации разрушенных элементов;  $\omega_p, \omega_{np}$  — частоты колебания элементов в разрушенном и не разрушенном состояниях;  $\mathcal{E}_a$  — энергия активации;  $\beta, \gamma$  — положительные коэффициенты, характеризующие изменение энергетических барьеров, когда к образцу приложена внешняя нагрузка.

Если на материал действует постоянная внешняя нагрузка, то левая часть формулы (VI.23) есть константа и параметры  $P$  и  $f$  изменяются во времени таким образом, что их произведение постоянно. Поэтому уравнение (VI.24) нужно дополнить соотношением:

$$P(t)f(t) = B_{ijmn} \sigma_{ij} s_m s_n = \text{const} \quad (\text{VI.25})$$

В выражении (VI.25)  $B_{ijmn}$  — это тензор упругих постоянных (податливостей) материала. Решая совместно уравнения (VI.24) и (VI.25), можно получить время, в течение которого разрушаются все линейные элементы, имеющие определенную ориентацию. Элементы, ориентированные по-разному, будут разрушаться за различное время, а долговечность всего образца может быть найдена усреднением по ориентации долговечности различных элементов.

Для одноосного растяжения в направлении ориентации идеального ориентированного полимера Сяо получил зависимость долговечности от приложенного напряжения (рис. VI.21). В области не слишком малых и не слишком больших напряжений зависимость, изображенная на рис. VI.21, вполне может быть представлена экспоненциальной формулой (VI.16). При малых напряжениях прямые загибаются вверх, что соответствует наличию безопасного напряжения, ранее предсказанного теорией Бартенева.

Теория Сяо позволяет рассчитать долговечность при сложном напряженном состоянии, а не только для одноосного растяжения. Сяо рассмотрен случай трехосного растяжения неориентированного материала (в этом случае тензор напряжений становится шаровым). При этом зависимости логарифма долговечности от напряжения для трехосного и одноосного растяжения аналогичны.

К недостаткам теории Сяо следует отнести то, что она не рассматривает реальный механизм разрушения твердых полимеров: развитие и прорастание микротрещин. Представления о кинетике разрыва межатомных связей в теориях Сяо и Бартенева одинаковы, но в последней эта кинетика связывается с реальным экспериментально регистрируемым механизмом прорастания микротрещин. В теории Сяо также не учитывается взаимодействие линейных элементов. Неучет этого взаимодействия приводит, например,

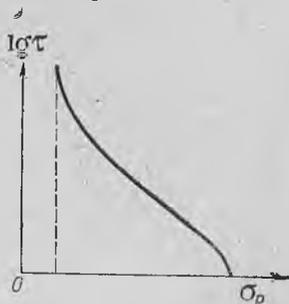


Рис. VI.21. Схема временной зависимости прочности предельно ориентированного полимера.

к тому, что в случае предельно ориентированного полимерного материала напряжение в поперечном направлении оказывается равным нулю, что в действительности не имеет места. Однако теория Сюа имеет и весьма существенные достоинства: она позволяет непосредственно использовать влияние ориентации на временную зависимость прочности, а также дает возможность рассмотреть временную зависимость прочности в случае сложного напряженного состояния, что очень важно, поскольку на практике изделия из полимера, как правило, работают в условиях сложного напряженного состояния.

В последнее время методом малоугловой рентгеновской дифракции в кристаллических и аморфных полимерах обнаружено возникновение в нагруженном образце множества субмикроскопических трещин [16, с. 286]. В кристаллических полимерах они возникают в аморфных прослойках. Субмикротрещины ориентированы перпендикулярно растяжению, их размеры порядка десятков нанометров. Установлено, что они образуются за счет протекания цепных свободно-радикальных реакций распада напряженных молекул. Образование субмикротрещин вызывает разгрузку в прилегающих к ним вдоль оси растяжения областях (порядка сотен нанометров) и повышение напряжения в боковых относительно трещин зонах, что проявляется в увеличении растяжения этих зон. Прослежена кинетика образования субмикротрещин вплоть до разрыва образца. С течением времени их размеры не увеличиваются, но растет их число. Скорость накопления субмикротрещин растет с повышением напряжения. Когда субмикротрещин образуется достаточно много, они начинают сливаться, и в конце концов образуется магистральная трещина, которая, быстро прорастая, приводит к разрушению образца полимера.

## **§ 6. НЕКОТОРЫЕ СОВРЕМЕННЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ОРИЕНТАЦИИ ПОЛИМЕРОВ**

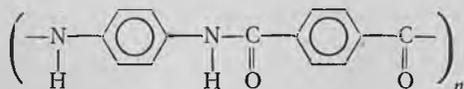
В предыдущих параграфах были подробно изложены более или менее устоявшиеся подходы к изучению аморфных и кристаллических ориентированных полимеров; в частности, были затронуты проблемы структурной механики, касающиеся механизмов разрушения полимеров в ориентированном состоянии. Однако исследования в этой области продолжают интенсивно развиваться, и новые экспериментальные данные заставляют изменить некоторые точки зрения. Поэтому представляется целесообразным дать краткий очерк состояния физики ориентированных полимеров к середине 1975 г. с указанием основных теоретических идей и практических тенденций.

*Ориентированное состояние*, в принципе, может быть достигнуто одним из трех способов [31, дополнение II]: перестройка, сборка и прямое генерирование из бесструктурного раствора или расплава. До сих пор в технологии химических волокон и пленок доминирует принцип перестройки, связанный с термическими и

ориентационными вытяжками уже претерпевших кристаллизацию волокон или пленок. Так как до недавнего времени их получали из гибкоцепных полимеров, они неминуемо имели дефектную структуру, описываемую, скорее всего, моделью Хоземана — Бонара с поправками Петерлина (см. сноску на стр. 122), который подразделяет проходные цепи, сочленяющие соседние кристаллиты, на собственно проходные и держащие нагрузку, т. е. непосредственно работающие на прочность. Число последних имеет порядок одного или нескольких процентов (в расчете на число цепей, проходящих через сечение кристаллита в направлении оси волокна), что вызывает упоминавшийся уже дефицит прочности. При термических или иных вытяжках, в согласии с теорией Чевычелова, в первую очередь гибнут эти цепи, но так как именно они передают нагрузку, по мере вытяжки во все большей мере утрачивается возможность создать необходимые локальные напряжения, чтобы «развернуть» складки кристаллитов и получить структуру типа бахромчатых мицелл, где на прочность должны работать практически все цепи.

Практически вытяжкой повысить прочность волокон на разрыв сверх  $9,81 \cdot 10^8$  Па ( $100$  кгс/мм<sup>2</sup>) не представляется возможным. Поэтому предлагались различные обходные пути; наиболее эффективен использованный Савицким и Левиным [см. 16, с. 484], при котором закристаллизованное волокно подвергается кратковременному очень сильному обогреву (при температуре, существенно превышающей температуру плавления) с одновременной сильной вытяжкой. Вытяжке в этом случае, по существу, подвергается уже расплав; удастся получить, по крайней мере частично, кристаллиты с развернутыми цепями типа игольчатых кристаллов или «усов» (ср. стр. 227); как показывают опыты и ориентировочные расчеты, 10% таких кристаллитов по отношению к общему объему кристаллической фазы оказывается достаточно для получения прочности, превосходящей  $20 \cdot 10^8$  Па.

Однако техническая реализация этого принципа сопряжена с рядом неудобств, а главное, нужно ли получать волокно и потом плавить его, чтобы полностью перестроить его структуру, и не проще ли сразу генерировать подобную структуру из расплава или раствора? Положительному решению этого вопроса способствовало получение одновременно в ряде мест сверхпрочных и высокомодульных волокон из жесткоцепных полимеров. Классическим в этом плане является американское волокно ПРД-49 из полипарафенилентерефталамида (ППФТА)



которое, в согласии с рассмотренной в гл. I теорией Флори, образуется в результате слияния доменов нематического раствора (рис. VI. 22). Действительно, безотносительно к возможности вращения бензольных колец вокруг амидных связей, если связи эти

имеют *транс*-конфигурацию (а это именно так), молекулы ППФТА абсолютно стержневидны, в чем можно убедиться используя методы расчета конформационной энергии Гиббса, предложенные тем же Флори [26, с. 38]. Следовательно, при некоторой критической концентрации (см. гл. I) ППФТА образует нематическую фазу; домены этой фазы, внутри которых макромолекулы параллельны и границы между которыми образованы дисинклинациями (аналогами дислокаций в обычных кристаллах), могут рассматриваться как «заготовки» структуры волокна с правильно (параллельно) упакованными макромолекулами и, соответственно, с почти 100% проходных цепей.



Рис. VI.22. Схема исчезновения доменной жидкокристаллической структуры при воздействии на нематическую фазу механическим полем (то же в магнитном поле, см. гл. VIII).

Стрелки (слева) обозначают ориентацию жестких макромолекул внутри домена. Результирующая структура (справа) характерна для сверхориентированных гибкоцепных полимеров или для «суперволокон» из жесткоцепных полимеров.

Дефекты структуры подобных волокон, как видно из рис. VI.22, совершенно иные, чем в волокнах из гибкоцепных полимеров, и представляют собой беспорядочно распределенные по объему «точечные» разрывы продольной непрерывности.

Чтобы произошло слияние доменов, приводящее, по существу, к образованию *нематического монокристалла*, нужно создать весьма умеренное механическое поле, характеризующееся неким градиентом скорости  $\dot{\gamma}$ . В существующих технологических способах этот градиент реализуется либо посредством небольшой (примерно в полтора раза) вытяжки, либо путем пропускания раствора через коническую область перед капилляром фильеры. Заметим, что аналогичный жидкий монокристалл можно получить и в магнитном поле (гл. VIII, см. [22]), но для получения волокон или пленок такой прием невыгоден.

Разрывная прочность волокон типа ПРД-49 приближается к  $3 \cdot 10^9$  Па, а модуль упругости превосходит  $15 \cdot 10^{10}$  Па и это далеко не предел.

Такой метод получения ориентированных полимеров соответствует скорее сборке (из «заготовок» — доменов), нежели прямому генерированию; нужно лишь убрать растворитель и обеспечить превращение «жидкого монокристалла» в обычное закристаллизованное волокно; достигается это достаточно просто.

Однако согласно описанному в гл. I принципу эквивалентности, основывающемуся на рассмотрении переменного критерия гибкости Флори  $f$  (напомним, что  $f$  может меняться под действием

как термодинамических, так и механических факторов), граница между такими двумя методами получения высокоориентированного состояния, как сборка или прямое генерирование, довольно иллюзорна.

Действительно, меняя растворитель или подвергая гибкоцепной полимер большим растягивающим воздействиям продольных градиентов скорости (создаваемых любым способом), можно заставить гибкоцепные полимеры вести себя аналогично жесткоцепным.

Пользуясь  $G-T$ -диаграммами, в удобстве которых мы уже могли убедиться в предыдущих главах, применение принципа эквивалентности можно проиллюстрировать рис. VI.23. Верхняя группа кривых соответствует системе жесткоцепных макромолекул с субкритическим значением критерия гибкости  $f$ , которые могут существовать как минимум в трех фазовых состояниях: изотропном (аморфном), нематическом и кристаллическом. Переход из нематического в обычное кристаллическое состояние приводит к образованию кристаллов с вытянутыми цепями (КВЦ).

Средняя группа кривых соответствует гибкоцепному полимеру со сверхкритическим значением  $f_0$ , который может образовывать лишь складчатые кристаллы. Меняя  $f$  любым способом, можно «перебросить» расплав или раствор в верхнюю область, где возможны три фазовых состояния; в этом случае кристаллизация из генерированной искусственно нематической фазы снова приведет к образованию КВЦ, хотя в обычных условиях этот полимер кристаллизуется лишь со сложными цепями и структура волокон (или пленок) оказывается соответствующей модели Хоземана — Бонара — Петерлина со всеми вытекающими отсюда минусами.

Образование КВЦ сопряжено с выделением теплоты кристаллизации и система возвращается из состояния, соответствующего верхней линии для кристаллической фазы в состояние, соответствующее нижней; впрочем, для гибкоцепных полимеров фазовая линия КВЦ на  $G-T$ -диаграмме может и не вполне совпадать с линией для складчатых кристаллов. Важно, однако, что такое волокно (или пленка) с КВЦ вполне устойчиво и обладает такими же прочностными показателями, что и жесткоцепные аналоги, уступая им только по температуре плавления, которая имеет обычные

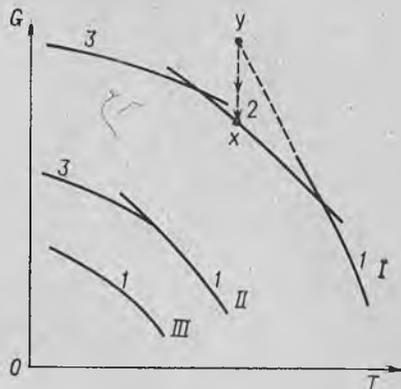


Рис. VI.23. Иллюстрация принципа термокинетической эквивалентности с помощью  $G-T$ -диаграммы:

Фазовые кривые: I—для жесткоцепного полимера, II—для гибкоцепного кристаллизующегося полимера; III—для некристаллизующегося гибкоцепного полимера; Состояния: I—изотропное (аморфное), 2—нематическое, 3—кристаллическое; x—точка равновесного состояния (нематическая фаза); y—точка неравновесного переохлажденного состояния (изотропная фаза).

значения (впрочем, она все же на несколько градусов выше, чем у несовершенных кристаллов со сложенными цепями).

Другая ситуация возникает, если полимер не может кристаллизоваться (линия III, рис. VI.23). Воздействуя в этом случае, как правило, механическим полем на критерий гибкости  $f$ , можно и такой полимер «поднять» до линии I—2, т. е. до нематической фазы. Однако никакой или практически никакой теплоты при этом не выделяется, «перекаченная» во внутреннюю энергию  $\mathcal{E}$  цепочки (определяющую величину  $f$  — см. гл. I) часть энергии внешнего поля  $\Delta\mathcal{E}$  теперь оказывается ничем не скомпенсированной, и «провал» системы обратно на линию III может сопровождаться ориентационной катастрофой — типично релаксационным феноменом, при котором волокно или пленка разрывается или рассыпается в пыль под действием внутренних напряжений.

На возможности перевода системы из состояния II в состояние I основывается ряд технологических принципов, разрабатываемых в настоящее время в разных странах (см. например, сноску на стр. 228).

Переход III—I пока технологического интереса не представляет, но интересен в чисто теоретическом плане, представляя «обходный маневр» для осуществления перехода второго рода.

Возникновение ориентированного состояния связано с появлением продольной вязкости и некоторых необычных релаксационных эффектов. С чисто кинетических позиций описанные приемы генерирования или сборки высокоориентированных систем связаны с реализацией продольного течения, характеризуемого продольным градиентом скорости и, соответственно, продольным коэффициентом вязкости.

В предыдущей главе подчеркивалось в основном сходство между продольным и сдвиговым течением. Здесь уместно, поскольку на продольном течении основаны методы достижения высоких ориентаций, остановиться на характерных различиях этих двух типов течения и, в связи с некоторой путаницей, имеющейся в этом вопросе, указать на три возможных механизма прекращения течения; из них два являются общими как для сдвигового, так и для продольного течения, а третий более характерен для последнего.

Различие, на которое впервые ясно указал Каргин (см. гл. V), состоит в том, что при продольном течении с увеличением градиента скорости, разворачивающего макромолекулы, вязкость не убывает, а, напротив, возрастает. Это связано с возникновением положительной обратной связи между степенью деформации (растяжения) и напряжением [22], в то время как при сдвиговой вязкости обычно имеет место отрицательная обратная связь, проявляющаяся как тиксотропная аномалия вязкости. Исследовано четыре варианта продольного течения [см. сноску на стр. 177], причем отмечено несоответствие ориентации основных компонент тензоров деформации и напряжения при сдвиговом течении и совпадение их ориентаций при продольном. Этих соображений, однако, недостаточно, чтобы объяснить своеобразные аномалии продольной вязко-

сти, проявляющиеся при некоторых технологических режимах в том, что затвердевшая струя выдергивает из фильеры прядильный раствор или расплав, создавая в канале фильеры отрицательное давление, приводящее к нарушению устойчивости формования. Это затвердевание струи, идентичное прекращению течения как такового на затвердевшем участке, ряд авторов склонен трактовать как чисто релаксационный эффект, по смыслу похожий на механическое стеклование. В действительности, в данном случае имеет место сложный фазовый переход струя — волокно, вызванный течением, но отнюдь не релаксационной, а термодинамической, точнее термокинетической, природы. Сложность этого перехода состоит в том, что в принципе могут происходить одновременно переход первого и второго рода, на которые налагается дополнительный переход типа спинодального разделения фаз, т. е. тоже второго рода. Разумеется, если полимер некристаллизующийся, переход первого рода исключается. Подробно этот вопрос рассмотрен в работе [22], где предложен также наглядный формализм для описания перехода струя — волокно, связанный с использованием  $G - T$ -диаграмм и диаграмм состояния с «деформируемыми» бинодалями и спинодалями.

Соответственно, рассматриваемая аномалия продольного течения представляет собой истинный изотермический или неизотермический переход типа жидкость — твердое тело, причем если жидкость эта была раствором, то спинодальное разделение фаз сопровождается выжиманием растворителя из струи. Поэтому жидкая фаза выдергивается из фильеры не твердopodobной жидкой струей, а на самом деле отвердевшим волокном. В работе [22] описан более эффективный вариант такого опыта, также названный ориентационной катастрофой, при котором тонкое затвердевающее волокно выдергивает из сосуда весь раствор в виде набухшего студня. В этом случае аномалия обусловлена тем, что характерный для спинодального разделения фаз фронт гигантских флуктуаций состава распространяется в направлении, противоположном течению, и со скоростью, большей средней скорости течения; поэтому соответствующее линейное возмущение по достижении основного объема раствора приобретает объемный характер, вызывая застудневание или кристаллизацию раствора.

Все же стрелка действия фигурирует и в этом, не вполне обычном, но бесспорно фазовом переходе. Дело в том, что переход может начаться лишь в том случае, если характеристическое время релаксации, определяющее положение стрелки действия и измеряемое обратным значением градиента скорости  $\dot{\gamma}$ , соответствует области высокоэластического отклика системы (ср. рис. II.2). При малых градиентах невозможно получить устойчивого продольного течения, и струя претерпевает капельный распад под действием сил поверхностного натяжения. При слишком же больших  $\dot{\gamma}$  стрелка действия смещается слишком далеко влево (т. е. в сторону малых времен релаксации) и система дает упругий отклик.

Вот это и явилось источником путаницы. Простое смещение стрелки действия, приводящее к хрупкому разрыву жидкости — это, по существу, тот же эффект, что отскакивание камня от воды или раскалывание струи при выстреле в нее. Этот эффект совершенно не связан с характером течения и, соответственно, совпадением или несовпадением ориентаций компонент тензоров деформации и напряжения. Напротив, хрупкое разрушение «бывшей» струи, которая в результате фазового перехода стала волокном, должно трактоваться как обычное разрушение тела в структурно-твердом состоянии.

О третьем механизме прекращения течения мы упоминали в гл. V в связи с эластической турбулентностью. Этот механизм обычно наблюдается при капиллярном (т. е. сдвиговом) течении, но в действительности также не связан с геометрией течения, а обусловлен накоплением высокоэластической деформации, которое может происходить и при сдвиговом, и при продольном течении. Наглядно такой процесс можно себе представить не как относительно резкий релаксационный переход из одного структурно-жидкого (вязкотекучего) состояния в другое (высокоэластическое), а как постепенное превращение жидкости в каучук; в какой-то момент «возвращающая» энтропийная сила (см. гл. III и IV) становится равна внешней деформирующей и течение останавливается или становится существенно нестационарным.

Все рассмотренные варианты аномалий имеют место в реальных технологических процессах, но полезен из них только тот, который мы определили как превращение струя — волокно.

— Уместно посвятить несколько слов еще одному необычному эффекту, который можно назвать отрицательной продольной вязкостью, и который присущ полужестким дифильным полимерам с переменным критерием гибкости  $f$ . Этот эффект представляет в некотором роде исторический интерес, ибо Флори в своей классической работе [30] рассматривал его как одно из прямых экспериментальных подтверждений теории образования нематической фазы.

Суть эффекта состоит в следующем. Если слегка — примерно на 30% — растянуть аморфное волокно или пленку из диацетата целлюлозы и затем поместить их в горячую воду, содержащую 2% фенола и 2% сульфата натрия, происходит спонтанное удлинение образца примерно на 300% (по отношению к начальной длине). Флори предположил, что небольшая начальная вытяжка и последующая пластификация позволяют системе преодолеть активационный барьер и перейти в термодинамически более выгодное состояние с параллельной упаковкой цепей. Но это и есть образование нематической фазы. На рис. VI.23 этот процесс выглядел бы как кинетически стимулированный переход системы из переохлажденного состояния изотропной фазы (точка  $y$ ) на соответствующую равновесию при данной температуре линию 1—2 (точка  $x$ ), характеризующую нематическую фазу. Более поздние опыты подтвердили полное распрямление макромолекул в этом процессе, но термокинетическая его трактовка несколько иная. Сначала осуще-

ствляется перевод системы с уровня относительно низких энергий на группу уровней  $I$ . Такой перевод обусловлен как механической, так и термодинамической добавками к внутренней энергии макромолекул  $\mathcal{E}$ . Поэтому обеспечивается не просто преодоление активационного барьера, но повышается эффективная жесткость ( $f \rightarrow 0$ ) и достигается критическое значение параметра свернутости цепей, при котором «исправление» их конформации, т. е. дальнейшее разворачивание (ср. модель «осмотических ловушек» в гл. I), оказывается энергетически предпочтительнее, чем складывание.

Поскольку критерий Флори  $f$  зависит от термодинамических и механических поправок, можно ожидать, что в определенных условиях течения сравнительно малые градиенты скорости  $\dot{\gamma}$  компенсируются большими термодинамическими поправками  $\mathcal{E}$ . По-видимому, впервые прямым образом это было показано Келлером\*, который при экструзии промышленного блоксополимера «кратон», содержащего два концевых полистирольных блока, сочлененных полибутадиеновым (полная мольная доля полистирола 25%; блоксополимер практически гомодисперсен), получал макроскопические, размерами в несколько кубических миллиметров, суперкристаллы с правильной гексагональной упаковкой практически бесконечных полистирольных цилиндров диаметром порядка 15 нм в полибутадиеновой матрице.

Поскольку полистирол и полибутадиен относятся к категории термодинамически несовместимых полимеров, термодинамическая поправка связана здесь с сегрегационным параметром  $\chi_{AB}$  ( $A$  и  $B$  обозначают блоки, которые в свободном состоянии разделились бы на макрофазы), величина которого столь высока, что можно принять эффективную энергию излома бесконечной, т. е. считать для полистирольных блоков  $f = 0$ . Это приводит к полному их распрямлению: вот здесь-то «обходным путем» удается реализовать структуру, которая возникла бы при низкотемпературном переходе второго рода, если бы его осуществлению не мешало структурное стеклование; иными словами, этот переход действительно реализуется в результате сегрегации (количественно характеризуемой параметром  $\chi_{AB}$ ) и воздействия относительно малого продольного градиента скорости  $u$  входа в канал экструдера. Впрочем, можно показать, что тот же эффект в других условиях достигается за счет одной лишь сегрегации [28].

Удивляться этим кажущимся парадоксальными выводам не следует, так как (об этом уже не раз упоминалось) не всегда можно пользоваться для анализа природы перехода критерием Эренфеста. Этот вопрос был детально обсужден ДиМарцио\*\*.

\* Keller A. at all Koll. Z., 1970, Bd. 238, S. 385—389; Z. Polymere, 1970, Bd. 242, S. 1125—1130.

\*\* DiMarzio E. J. Appl. Phys., 1974, v. 45, p. 4143—4145.

В равной мере не следует удивляться тому, что в рассматриваемых условиях не происходит ориентационной катастрофы типа описанной для сверхориентированного полиметилметакрилата; ее предотвращает связанный с  $\chi_{AB}$  компенсирующий вклад в энергию Гиббса двухкомпонентной системы.

Положение несколько изменяется, если в аналогичных условиях вести растяжение или экструзию смеси полимеров. Поскольку теперь цепи разной природы не связаны друг с другом в единую макромолекулу, тенденция к разделению макроскопических фаз сказывается сильнее, и вклад градиента скорости  $\dot{\gamma}$  начинает играть большую роль. При сравнительно небольших  $\dot{\gamma}$  в бинарном расплаве можно получить замороженную струю одного из компонентов, в которой как бы зафиксированы внутренние напряжения, порождающие капиллярные волны; соответственно фиксируется и волнистая форма замороженной струи. Если убрать второй компонент (с помощью подходящего растворителя), компенсация этих накопленных внутренних напряжений за счет параметра  $\chi_{AB}$  устраняется и происходит еще одна ориентационная катастрофа: капильный распад затвердевшей струи.

Четвертый вариант ориентационной катастрофы снова связан с частичным переходом второго рода при экструзии такого бинарного расплава, в котором лишь один компонент способен к кристаллизации или скорость кристаллизации компонента А намного превышает скорость кристаллизации компонента В (эффект Юдина\*). В этом случае быстро кристаллизующийся компонент образует супернатическую систему практически бесконечных цилиндров диаметром менее 1 мкм, устойчивых, пока сохраняется матрица В, и часто (хотя и не всегда) рассыпающихся в пыль при отжиге заведомо ниже температуры плавления чистого компонента А.

Поскольку в данном случае это происходит с кристаллизующимся полимером, который при иных условиях образовал бы вполне устойчивые КВЦ, приходится допустить, что в условиях, когда удастся наблюдать эффект Юдина, имеет место по крайней мере локальный переход второго рода, т. е. исчезновение *гош*-ротамеров, не фиксируемый переходом первого рода, который был бы связан с образованием КВЦ. За счет поправки  $\chi_{AB}$  подобная система устойчива (опыт это подтверждает), пока присутствует матрица В. Но после удаления матрицы — тем же растворением — система оказывается примерно на 200° выше равновесной (и недостижимой в обычных условиях) температуры перехода второго рода и обратный переход из перегретого состояния снова приобретает катастрофический характер, как и в суперориентированных аморфных полимерах.

---

\* Юдин А. В. с сотр. Высокомолекулярное соединение, 1973, т. Б15, с. 566; 1974, т. Б15, с. 607—611.

Относительно анизотропии термодинамических свойств следует сказать следующее. Формулы температуры плавления и растворения полимеров записываются аналогично

$$T^* = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{\Delta S_1 + \Delta S_2} \quad (\text{VI. 26})$$

где индексы «1» и «2» соответствуют конфигурационным и конформационным вкладам в энтальпию и энтропию. Из этой формулы уже следует, что жесткоцепные полимеры, неспособные изменять при растворении или плавлении конформацию (вклад  $\Delta S_2$  равен нулю), являются одновременно теплостойкими и плохо растворимыми (и это одна из причин, по которой они стремятся к самоорганизации в нематическую фазу).

При одноосном растяжении в энтальпию входит терм  $\sigma \Delta L$  ( $\sigma$  — напряжение,  $\Delta L$  — удлинение), идентичный произведению  $p \Delta V$  для

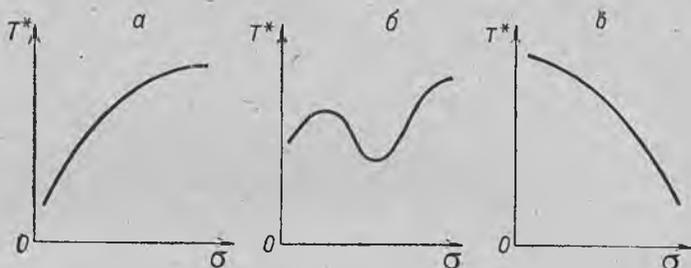


Рис. VI. 24. Зависимость температуры фазового перехода  $T^*$  (плавления, растворения или перехода второго рода) от растягивающего напряжения:

*a* — напряжение вдоль оси ориентации; система соответствует КВЦ; *б* — напряжение вдоль оси ориентации; макромолекулы имеют внутреннюю структуру (например, спиральную) и на некоторой стадии растяжения теряют жесткость (область от первого максимума до минимума); далее система переходит в конфигурацию типа КВЦ; *в* — напряжение перпендикулярно оси ориентации.

систем, подвергаемых всестороннему сжатию. Таким образом, нагружение ориентированного полимера повышает  $\Delta H$ . Поскольку же, как мы уже видели, ориентирующая нагрузка, благодаря вкладу  $\sigma$  в конформационные слагающие температуры перехода (через  $\Delta \varepsilon$  и, соответственно,  $f$ ) делает макромолекулы как бы жесткими, то в целом растяжение увеличивает  $\Delta H$  и уменьшает  $\Delta S$  [31, дополнение III].

Поэтому зависимость  $T_{пл}$  от прилагаемого напряжения имеет вид, изображенный на рис. VI. 24, *a*. Зависимость эта имеет немонотонный характер, если макромолекулы претерпевают конформационный переход типа спираль — клубок, в результате которого их гибкость увеличивается (рис. VI. 24, *б*). Напротив, в силу причин, которые должны быть читателю очевидны, при растяжении ориентированного полимера в направлении, перпендикулярном оси ориентации,  $T_{пл}$  убывает с напряжением, как это показано на рис. VI. 24, *в*.

Общеизвестной иллюстрацией роста  $T_{пл}$  с растяжением (хотя о том, что именно подобные опыты иллюстрируют, почему-то редко задумываются) является ориентационная кристаллизация каучуков. Действительно, растягивая каучук при комнатной температуре, мы доводим его до закристаллизованного состояния; при этом выделяется регистрируемая без всяких приборов теплота кристаллизации. Однако так как «статическая» температура плавления такого каучука на десятки градусов ниже, то после снятия напряжения каучук плавится и сокращается. Не следует путать эти эффекты с рассмотренными в гл. III и IV для аморфных каучуков.

Аналогично можно истолковать термокинетические переходы расплавов или растворов, иллюстрируемые  $G-T$ -диаграммами и рассмотренные выше. По аналогии с тем, как при растяжении каучука мы попросту временно (до тех пор, пока приложено растягивающее напряжение) повышаем его температуру плавления настолько, что он вынужден кристаллизоваться, так и при растяжении расплава или концентрированного раствора мы повышаем их температуру плавления по сравнению со статической и, соответственно, провоцируем кристаллизацию — в идеале, с развернутыми цепями. Однако статическая температура плавления достаточно высока, и ориентированное кристаллическое состояние легко фиксируется после снятия нагрузки.

Очень эффектны аналогичные опыты с торможением растворения даже умеренно ориентированных полимеров. Например, волокно из поливинилового спирта, к которому подвешен груз, не растворяется, будучи опущенным в кипящую воду. Но достаточно перерезать волокно, т. е. убрать нагрузку, и оно мгновенно растворяется.

Как мы уже отмечали, не следует пренебрегать и возможностью перехода второго рода. Наряду со стандартным объяснением выделения тепла при растяжении некристаллизующихся каучуков, можно приписать его как и хорошо известное технологам явление «нерва», когда растяжение вдруг прекращается и каучук становится жестким, — переходу второго рода, температура которого, как и  $T_{пл}$ , резко поднялась благодаря растяжению.

Действительно, переход второго рода можно трактовать как обобщение перехода первого рода [18, с. 313], заменяя теплоту плавления интегралом

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad (\text{VI. 27})$$

(Наоборот, для перехода первого рода достаточно под знаком интеграла заменить  $C_p$  на дельта-функцию.) Это обстоятельство является лишним основанием рассматривать ориентационное стеклование (см. гл. II) как особый процесс, в принципе отличный от структурного или механического стеклования и заключающийся в том, что теперь температура стеклования и температура перехода  $T_2$  практически совпадают.

Однако зафиксировать переход второго рода может лишь переход первого рода. Поэтому некристаллизующийся гибкоцепной полимер, в котором «выморожены» (или вытянуты — в буквальном смысле слова) все *gosh*-ротамеры можно зафиксировать в таком состоянии лишь быстрым замораживанием ниже статической температуры  $T_2$  (что может быть вообще тестом на реальность обсуждаемого перехода) или стабилизацией за счет термодинамических поправок типа  $\chi_{AB}$ .

В этом и заключаются упоминавшиеся на стр. 223 «обходные маневры», с помощью которых удается, по-видимому, реализовать при высокой температуре переход второго рода и зафиксировать его в структуре механически и термодинамически анизотропного пластика или эластомера. Именно таким бикомпонентным анизотропным эластомером является полученный Келлером сверхкристалл блоксополимера полистирола и полибутадиена: в направлении оси супернematической фазы это должен быть пластомер, а в перпендикулярном — эластомер.

Что касается термодинамической анизотропии этой системы, то специальные тесты на нее не делались, ибо суперкристаллическая фаза оказывается стабильной при 225°C, т. е. при температуре, намного превышающей температуры размягчения обоих компонентов, которые, к тому же, сами по себе аморфны.

Из предыдущего рассмотрения может создаться впечатление, что в однокомпонентных системах необходимым и достаточным условием *фиксации высоких степеней ориентации*, необходимых для получения высокопрочных и высокомодульных волокон, является способность полимера к образованию трехмерной кристаллической решетки. Это не совсем так в силу огромной анизотропии физических свойств высокоориентированных систем.

Начиная с некоторых степеней ориентации — и тем раньше, чем менее полярен полимер, или чем ниже плотность энергии когезии, — происходит фибриллизация, т. е. распад волокна или пленки при любых типах нагружения на пучки тончайших фибрилл, которые обладают огромными прочностями (у полиэтилена — почти  $5 \cdot 10^3$  Па [24, т. 2, с. 363—371], но еще не являются элементарными и при разрыве распадаются на еще более тонкие элементы, представляющие собой уже, по-видимому, линейные монокристаллы («усы»). Теория фибриллизации пока не развита, хотя ясно, что в какой-то мере этот эффект связан с исчезновением проходных межфибриллярных цепей, вовлекаемых в кристаллическую решетку. Аналогичным образом ведут себя и суперориентированные системы, полученные из жесткоцепных полимеров. Видимо, в обоих вариантах кристаллическая решетка представляет собой некий гибрид обычной решетки и нематической (или смектической) фазы, что порождает дефицит поперечной прочности.

Очевидно, что этот дефицит должен увеличиваться с уменьшением молекулярной массы и уменьшаться с ростом полярности полимера или при возникновении дополнительных взаимодействий (типа водородных связей) между соседними макромолекулами.

Фибриллизация не возникает в волокнах из неорганических полимеров, например в стеклянных. Связано это, опять-таки, с межмолекулярными взаимодействиями; по самым грубым оценкам, плотность энергии когезии в неорганических полимерах на полтора — два порядка выше, чем в образующих почти бездефектную кристаллическую решетку неполярных или умеренно полярных органических полимерах. В связи с этим имели и до сих пор имеют место попытки «подражания» структуре стеклянных волокон с использованием достаточно жесткоцепных и достаточно полярных некристаллизующихся полимеров. Попытки эти, однако, априори обречены на провал, так как в случае тех же стеклянных волокон даже не нужна кристаллическая решетка, а при отсутствии решетки в органических полимерах, неминуемо содержащих обрамляющие группы [24, т. 2, с. 363—371], плотность энергии когезии, а значит и средняя энергия взаимодействия соседних звеньев смежных цепей, непоправимо мала.

Пожалуй, наибольшим сходством с неорганическими волокнами, не обладая в то же время их недостатками, отличаются волокна из уже упоминавшихся ароматических полиимидов. Высокая концентрация полярных групп в этих полимерах, приводит к выраженной корреляции движений по крайней мере двух смежных цепей. Во всяком случае, все основные механические и релаксационные свойства этих полимеров можно объяснить двухцепочечной псевдолестничной моделью.

Поэтому, не будучи по строгому определению жесткоцепными, волокнообразующие полиимиды имеют ту же прочность на растяжение и тот же модуль упругости, что и жесткоцепные полиамиды\*, но превосходят их по тепло- и термостойкости. В то же время их эластические свойства, и в первую очередь способность к проявлению вынужденной эластичности, сохраняются неизменными в чрезвычайно широком диапазоне температур (примерно от —200 до +300 °С), поскольку при очень медленных воздействиях (а стрелка действия при вынужденной эластичности всегда смещена в сторону больших  $\tau$ ) проявляется уже независимость сегментальных движений, и полимер в целом перестает вести себя как псевдолестничный.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наряду со способностью к высокоэластической деформации, способность полимеров к переходу в ориентированное состояние является одним из их главных отличительных свойств по сравнению с простыми веществами. Возникновение резкой анизотропии физических свойств в ориентированном состоянии с позиций физики является даже более важным и характерным свойством полимеров, чем способность к проявлению каучукоподобной эластичности. Это анизотропия, достигаемая разными способами, в рав-

\* См. Black W., Preston J. High-Modulus wholly Aromatic Fibers. N. Y. 1973.

ной мере присуща и гибкоцепным полимерам, могущим существовать в высокоэластическом состоянии, и жесткоцепными, которые ни при каких условиях не претерпевают релаксационного  $\alpha$ -перехода. Источником рассматриваемой анизотропии физических свойств является упоминавшийся уже факт, что сама полимеризация является специфическим и не отвечающим обычным критериям фазовым переходом, лишь на фоне которого разыгрываются другие переходы — обычные фазовые превращения или релаксационные переходы. Мы видели, что эти обычные переходы на самом деле не вполне обычны, ибо в них уже заложена анизотропия, порожденная «основным» переходом и проявляющаяся особенно четко в ориентированном состоянии при воздействии на полимерную систему внешних полей.

Первопричиной анизотропии в линейных полимерах является существование преимущественного направления действия межатомных сил — вдоль главных цепей макромолекул. Для образности изложения позволительно, следуя Волькенштейну, трактовать кооперативную систему — линейную макромолекулу — как «материализованную модель Изинга». Но в действительности, какую бы модель Изинга мы ни избрали — одно-, двух- или трехмерную, никакой «материализации» межатомных сил она не предполагает. Другое дело, что вдоль цепи действуют либо силы обменного типа (чисто ковалентные связи), либо силы переменной природы (частично ковалентные связи), о которых речь шла в гл. I. При ориентации полимерной системы скрытая поначалу (или, точнее, локальная) анизотропия внутреннего поля становится явной и проявляется в виде макроскопической анизотропии всех свойств. Вызвано это тем, что теперь преимущественное направление межатомных сил, т. е. то направление, где они на порядок или на два больше, чем в других направлениях, совпадает с осью макроскопической ориентации (или осями — при более сложных формах ориентации).

Читателю предлагается обдумать небезынтересный факт, что при переходе к «материализованной трехмерной модели Изинга», примером которой могут служить типичные неорганические ковалентные кристаллы — алмаз или кварц, obscuredаемая уникальная природа физических свойств полимеров исчезает. Действительно, теперь нет больше преимущественного направления: все кристаллографические направления практически равноправны, ибо природа межатомных сил во всех направлениях одинакова. Поэтому в таких полимерах плавление и деполимеризация — совпадающие процессы, что является одним из доказательств фазовой природы самой полимеризации.

Поскольку алмаз — чисто ковалентный кристалл, попытки вмешательства в процесс его плавления, чтобы все-таки выделить одно преимущественное направление, априори обречены на неудачу (даже если что и получится, то это будет уже не алмаз). В случае кварца, степень ковалентности которого всего 0,5, ситуация иная, и на этом, по существу, строится технология силикатных

стекло. С помощью различных добавок можно при быстром растяжении расплава в значительной мере подавить развитие трехмерной сетки и превратить кварц в умеренно разветвленный макросетчатый полимер, уже вполне способный к ориентации. Способность к кристаллизации при этом в значительной мере утрачивается, но для фиксации ориентированного состояния она теперь и не требуется, ибо ввиду отсутствия обрамляющих групп межзатомные взаимодействия и поперек оси макроориентации достаточно сильны.

Этим объясняется волоконообразующая способность неорганических соединений, расположенных между III и VI группами периодической системы. Иногда факт получения из этих соединений волокон огромной прочности и модуля пытаются противопоставлять способности линейных полимеров к ориентации как уникального свойства, положенного в основу технологии химических волокон. Как видим, это противопоставление является недоразумением: в обоих случаях приходится иметь дело с полимерами, но неорганическим полимерам надо помешать в технологическом процессе приобрести трехмерную микросетчатую структуру.

Несмотря на очень большую прочность, анизотропия остальных физических свойств в рассматриваемых системах реализуется лишь при условии, что они обладают дальним порядком (с одной «преимущественной осью») типа кристаллического или твердо-нематического. По-видимому, с анизотропией немеханических свойств органических и неорганических полимеров в ориентированном состоянии связан огромный резерв использования полимеров в будущем уже не как конструкционных и иных материалов, а как источников, генераторов и преобразователей энергии, элементов электронных и полупроводниковых схем, микроэлементов для записи, хранения и реализации информации и т. д.

## НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Хотя электрические свойства полимеров лежат в основе многих их технических применений, далеко не все эти свойства удобны для проведения структурно-кинетических исследований. В настоящей главе будут рассмотрены лишь те электрические свойства, которые позволяют судить о структуре и подвижности структурных элементов при использовании методов релаксационной спектроскопии.

Большой вклад в развитие этих методов применительно к полимерным диэлектрикам внесен школой Г. П. Михайлова.

### § 1. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Под действием внешнего электрического поля в диэлектриках (к которым относятся и многие полимеры) нарушается статистически равновесное распределение электрически заряженных частиц, что приводит к появлению отличного от нуля результирующего электрического момента, т. е. наступает поляризация\*. Поляризацию количественно характеризуют вектором поляризации  $\mathbf{P}$ , равным электрическому моменту единицы объема диэлектрика. Если диэлектрик однороден и смещение зарядов одинаково во всех точках, то вектор  $\mathbf{P}$  одинаков по всему диэлектрику. Таковую поляризацию называют однородной. Поверхностная плотность поляризационных зарядов равна нормальной составляющей  $\mathbf{P}$  в данной точке поверхности.

Различают *изотропные* и *анизотропные* диэлектрики\*\*. В первых, к которым могут быть отнесены многие неполярные и

\* Электрическим или дипольным моментом системы зарядов называется векторная сумма, численно равная  $I = \sum_i q_i \mathbf{l}_i$ , где  $q_i$  — величина  $i$ -го заряда диполя;  $\mathbf{l}_i$  — радиус-вектор, определяющий положение  $i$ -го заряда.

\*\* К последним относятся некоторые многокомпонентные гетерогенные смеси твердых веществ, а также многослойные конструкционные системы.

полярные полимеры, смещение положительных зарядов происходит в направлении электрического поля. Для таких диэлектриков соблюдается соотношение:  $\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$ , где  $\alpha$  — скалярная величина, называемая поляризуемостью;  $\mathbf{E}$  — вектор напряженности электрического поля.

Для изотропных диэлектриков справедливо следующее соотношение между диэлектрической проницаемостью  $\epsilon'$  и поляризуемостью  $\alpha$ :

$$\epsilon' = 1 + 4\pi\alpha$$

Как известно,  $\epsilon'$  — физическая характеристика, численно равная величине, показывающей во сколько раз сила взаимодействия двух зарядов меньше в данной среде по сравнению с вакуумом.

При описании поведения диэлектриков в переменном электрическом поле для удобства математической обработки и физической интерпретации вводится понятие комплексной или обобщенной диэлектрической проницаемости, равной:

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$$

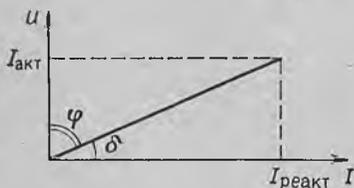


Рис. VII.1. Векторная диаграмма тока и напряжения для неидеального диэлектрика.

Здесь  $\epsilon''$  — коэффициент диэлектрических потерь, который часто называют фактором диэлектрических потерь;  $i = \sqrt{-1}$ .

Диэлектрические потери характеризуют рассеяние (диссипацию) энергии, которая выделяется в виде тепла за единицу времени диэлектриком при приложении к нему электрического поля. Численно диэлектрические потери равны количеству тепла, выделяющемуся в  $1 \text{ см}^3$  диэлектрика. Рассеяние энергии пропорционально  $\epsilon''$ .

Как хорошо известно, если к идеальному конденсатору приложить переменное напряжение  $U$ , то вектор тока  $I$  опережает напряжение на  $90^\circ$ . При этом потерь энергии не происходит. В случае неидеального диэлектрика, например, полимерного материала, часть энергии  $\omega$  рассеивается в виде тепла. Угол  $\phi$  между векторами тока и напряжения теперь уже не равен  $90^\circ$  (рис. VII.1). Мерой диэлектрических потерь может служить тангенс угла  $\delta$ , дополняющего угол  $\phi$  до  $90^\circ$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{I_{\text{акт}}}{I_{\text{реакт}}}$$

где  $I_{\text{акт}}$  и  $I_{\text{реакт}}$  — активная и реактивная составляющие тока.

Диэлектрические потери в полимерах связаны с возникающей в них поляризацией при наличии электрического поля, меняющейся во времени. Суммарная поляризация диэлектриков, имеющих

постоянные диполи, складывается из ориентационной  $P_{ор}$  и деформационной  $P_{деф}$  составляющих

$$P = NaE = N(\alpha_{ор} + \alpha_{деф})E = P_{ор} + P_{деф}$$

$N$  — число молекул в единице объема.

Деформационная составляющая поляризации обусловлена смещением электронов (электронная поляризация) и атомных ядер (атомная поляризация). При этом индуцированные диполи возникают настолько быстро, что смещение успевает проявиться при любых частотах переменного тока (эти процессы протекают синхронно с изменением направления поля). В случае ориентационной поляризации, когда изменение направления поля создает благоприятные условия для поворота полярных групп, встречающих при этом сопротивление соседних частиц, поляризация наступает не мгновенно, а через некоторый конечный промежуток времени.

Поскольку в диэлектриках практически отсутствуют свободные ионы и слабо связанные с атомными ядрами электроны, способные перемещаться под влиянием электрического поля, постольку они не проводят постоянного тока. Для прохождения переменного тока переноса заряженных частиц не требуется — вполне достаточно небольших колебаний зарядов вблизи некоторого положения равновесия. Смещение электронов, атомных ядер, повороты постоянных диполей в диэлектрике под влиянием электрического поля по сути дела и представляют собой подобные колебания зарядов, которые создают так называемые токи смещения.

Простейшее уравнение Дебая устанавливает связь между макро- и микросвойствами полярных диэлектриков в виде

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi N_1}{3} \left( \alpha_0' + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (\text{VII. 1})$$

где  $N_1$  — число молекул в  $1 \text{ см}^3$ ;  $\alpha_0$  — упругая поляризуемость молекулы;  $\mu_0$  — собственный дипольный момент молекулы;  $k$  — постоянная Больцмана, равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/град;  $T$  — абсолютная температура.

Слагаемое  $\mu_0^2/3kT$  представляет собой ориентационную поляризуемость, возникающую в результате ориентации молекул под действием локального электрического поля. Условие  $P_{ор} \neq 0$  выполняется при  $\mu_0 \neq 0$  и  $T \neq \infty$ . Уравнение (VII. 1) чаще используют в форме, получающейся при умножении обеих частей на мольный объем  $M/d$ ; в этом случае оно определяет поляризацию  $P$

$$P = \frac{4\pi N_A M}{3d} \left( \alpha_0 + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right)$$

где  $M$  — молекулярная масса;  $d$  — плотность;  $N_A$  — число молекул в 1 моль вещества (число Авогадро). Согласно Дебаю между  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$

и круговой частотой  $\omega$  существуют зависимости вида:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_{ст} - \epsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (\text{VII. 2})$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_{ст} - \epsilon_{\infty}) \omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (\text{VII. 3})$$

где  $\epsilon_{ст}$  — статическая диэлектрическая проницаемость (т. е.  $\epsilon'$  при  $\omega \rightarrow 0$ );  $\epsilon_{\infty}$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость (т. е.  $\epsilon'$  при  $\omega \rightarrow \infty$ );  $\tau$  — время релаксации, т. е.

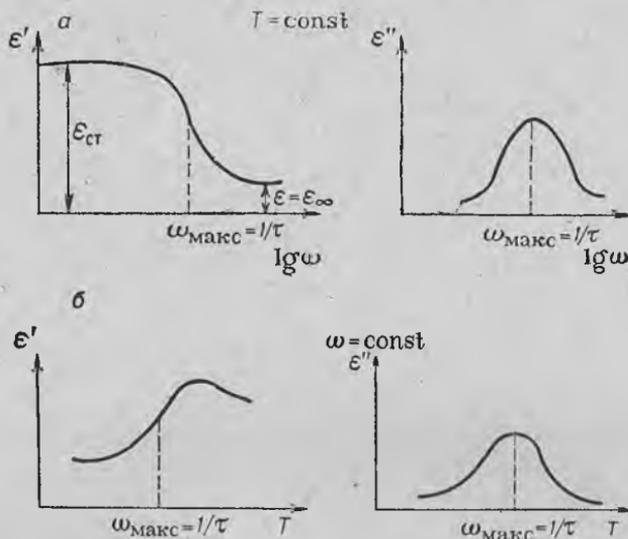


Рис. VII.2. Схематическое изображение частотных (а) и температурных (б) зависимостей диэлектрических характеристик  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  [3, с. 274].

время, необходимое для перехода системы из неравновесного в равновесное состояние (количественно время релаксации определяется как время, необходимое для изменения поляризации в « $e$ » раз после ступенчатого снятия поля).

Из уравнений (VII.2) и (VII.3) видно, что если  $\omega\tau \ll 1$  (например,  $\tau$ , либо  $\omega$  малы)  $\epsilon' \rightarrow \epsilon_{ст}$ , а  $\epsilon'' \rightarrow 0$ . При  $\omega\tau \gg 1$ ,  $\epsilon' \rightarrow \epsilon_{\infty}$  и  $\epsilon'' \rightarrow 0$ .

При постоянных внешних условиях, когда  $\tau = \text{const}$ , изменение  $\omega$  приводит к изменению  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  (рис. VII.2, а). Физическая интерпретация этого сводится к следующему. При низких частотах поляризация синхронно следует за изменением поля, ориентационная поляризация полностью проявляется и значение  $\epsilon'$  достигает величины  $\epsilon_{ст}$ . Величина фактора потерь мала ( $\epsilon'' \rightarrow 0$ ). При очень высоких частотах ( $\omega \rightarrow \infty$ ) по сравнению с  $\omega = \omega_{макс}$  (рис. VII.2, а) диполи не успевают ориентироваться, так как при  $T = \text{const}$   $\epsilon = \text{const}$ . Иными словами, при очень высоких частотах диполи

можно рассматривать как неподвижные и ориентационная поляризация отсутствует. Следовательно, при  $\omega \rightarrow \infty$  величина  $\epsilon'' \rightarrow 0$ , а значения  $\epsilon' \rightarrow \epsilon_\infty$ . Для промежуточной области частот характерна дисперсия  $\epsilon'$ . При  $\omega\tau = 1$  на кривой  $\epsilon' = \varphi(\lg \omega)$  имеется точка перегиба, а функция  $\epsilon'' = \varphi(\lg \omega)$  проходит через максимум. Смысл этих сингулярностей очевиден при использовании модели стрелки действия.

На рис. VII.2, б представлено влияние температуры на  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  (при  $\omega = \text{const}$ ).

Вид зависимостей  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  от частоты и температуры, приведенный на рис. VII.2, а и б следует из выражений (VII.2) и (VII.3), причем температурная зависимость  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  в (VII.2) и (VII.3) обусловлена зависимостью  $\tau$  от температуры. Аналитически эту зависимость часто описывают уравнением, подобным уравнению Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp(\mathcal{E}_a/RT) \quad (\text{VII.4})$$

здесь  $\tau_0$  — период колебания диполей вблизи положения равновесия;  $\mathcal{E}_a$  — энергия активации процесса переориентации молекулы, характеризующая величину потенциального барьера, который ограничивает движение диполя.

Влияние температуры на поляризацию диэлектриков можно интерпретировать следующим образом. При низких температурах  $\tau$  настолько велико, что даже при небольшой частоте поля диполи не в состоянии отреагировать на его изменение (время переориентации  $\tau$  превышает полупериод переменного поля), поэтому  $\epsilon' \approx \epsilon_\infty$ . С ростом температуры возрастает подвижность диполей ( $\tau$  уменьшается) и ориентационная составляющая поляризации начинает возрастать. При  $\omega\tau \sim 1$  кривая  $\epsilon'' = \varphi(T)$  проходит через максимум, а на кривой  $\epsilon' = \varphi(T)$  имеется перегиб. Иными словами, как и раньше, в зависимости от положения стрелки действия, система дает «упругий» или «неупругий» электрический отклик на приложение поля.

При определенных температурах, когда выполняется условие  $\omega\tau \ll 1$ , как отмечалось выше,  $\epsilon' = \epsilon_{ст}$ , а  $\epsilon'' \rightarrow 0$ . Изменение  $\epsilon'$  при дальнейшем возрастании температуры связано уже с температурной зависимостью диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{ст}$ .

Уравнения (VII.2), (VII.3) получены Дебаем, при условии, что все диполи в диэлектрике одинаковы и не взаимодействуют, и поэтому имеется одно время релаксации. Однако в реальных диэлектриках, в частности, полимерах, процессам релаксации присуще распределение времен релаксации, описываемое релаксационным спектром\*. Тот факт, что диэлектрические свойства полимеров не могут быть точно описаны уравнением с одним значением времени релаксации был впервые принят во внимание Фуоссом и Кирквудом, которые прямым образом учли существование спектра времен релаксации для полимеров\*\*. Учет распределения времени

\* Kuhn W. Helv. Chim. Acta, 1947, v. 30, p. 839—858.

\*\* Fuoss R., Kirkwood J. J. Am. Chem. Soc., 1941, v. 63, p. 385—394.

релаксации в конденсированных системах, в которых отсутствуют дальние действующие силы, сделан в теории диэлектрических свойств слабополярных систем. Если функция распределения времен релаксации — симметричная функция, то для обобщенной диэлектрической проницаемости, вообще говоря, справедлива следующая модификация уравнения Дебая

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_{ст} - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (\text{VII.5})$$

здесь  $0 \leq \alpha \leq 1$  — параметр, характеризующий ширину спектра времен релаксации. Если  $\alpha = 0$ , то мы имеем классический случай (одно время релаксации);  $\alpha = 1$  соответствует системе с бесконечно широким спектром времен релаксации. Параметр  $\alpha$  влияет на величину максимальных  $\epsilon''_{\text{макс}}$  и на ширину кривых  $\epsilon'' = \epsilon''(\omega)$  и  $\epsilon'' = \epsilon''(T)$ . Например, для процессов с одним временем релаксации

$$\epsilon''_{\text{макс}} = \frac{\epsilon_{ст} - \epsilon_\infty}{2}$$

а для процессов, описываемых спектром времен релаксации:

$$\epsilon''_{\text{макс}} \simeq (1 - \alpha) \frac{\epsilon_{ст} - \epsilon_\infty}{2} \quad (\text{VII.6})$$

Однако уравнение (VII.5) в ряде случаев недостаточно точно описывает изменения поляризации диэлектриков в зависимости от  $\omega$  и  $\tau$ . Было предложено [21, с. 26] более общее уравнение, которое может быть использовано для описания процессов с асимметричной функцией распределения времен релаксации

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_{ст} - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta}$$

где  $0 \leq \beta < 1$  — параметр, учитывающий асимметрию функции распределения времен релаксации.

Как уже отмечалось выше, числовой характеристикой диэлектрических потерь является диссипация энергии в единице объема диэлектрика  $w$ . Для неполярных диэлектриков диэлектрические потери выражаются формулой:

$$w = \frac{\gamma E^2}{8\pi}$$

Здесь  $\gamma$  — удельная электропроводность диэлектрика, определяемая по остаточному току в постоянном электрическом поле. Для полярных диэлектриков  $w$  пропорциональна коэффициенту потерь  $\epsilon''$ , квадрату напряженности  $E$  и частоте  $\omega$  приложенного поля ( $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$ )

$$w = \frac{\omega E^2 \epsilon' \text{tg } \delta}{8\pi}$$

или [56, с. 344]

$$w = 0,24cU^2\omega\epsilon' \text{tg } \delta$$

где  $U$  — напряжение;  $c$  — коэффициент, обусловленный формой электрического поля (например, в случае плоского конденсатора  $c = S/4\pi d$ ). (У неполярных полимеров дипольные потери (область  $T_1 - T_2$ , рис. VII.3) отсутствуют и проявляются только потери проводимости  $\operatorname{tg} \delta = Y/\omega CR$ , вызывающие рост  $\operatorname{tg} \delta$  при  $T > T_2$ .)

Любой диэлектрик можно представить в виде параллельно или последовательно соединенных емкости  $C$  и активного сопротивления  $R$ . При параллельном соединении  $\operatorname{tg} \delta = 1/\omega RC$ , а при последовательном  $\operatorname{tg} \delta = \omega RC$  [56, с. 478].

Другой тип энергетических потерь в диэлектриках связан с электронными  $P_{эл}$  и атомными  $P_{ат}$  поляризациями, обусловленными смещением под действием поля электронов и атомов или атомных групп (резонансное поглощение).

Для практических применений диэлектриков рассмотрение деталей перехода от установившейся полной поляризации при низких частотах к поляризации при оптических частотах представляет интерес, потому что они непосредственно связаны с вопросом разделения поляризации при низких частотах на ее составляющие: ориентационную и деформационную (атомную и электронную).

Резонансные потери проявляются при очень высоких частотах ( $10^{10}$ — $10^{13}$  Гц) (миллиметровая и инфракрасная области длин волн). Существование их у полимеров обусловлено наличием собственных колебаний атомных групп.

Некоторые полосы поглощения в инфракрасной области связаны с трансляционными движениями диполей. Характер изменения потерь энергии при этом имеет сходство с соответствующими зависимостями при дипольной релаксации.

Мнимая составляющая  $\epsilon''$  обобщенной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  изменяется в окрестности резонансной частоты примерно так же, как и при дипольной релаксации (проходит область максимума), хотя потери энергии в этом случае имеют другую природу и требуют иного аналитического описания [57, с. 38]. В то же время диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  при дипольной релаксации и резонансном поглощении изменяется по-разному.

Процесс, приводящий к резонансному поглощению энергии, можно описать следующим образом. Если электронное облако смещается от своего нормального положения относительно ядра, то возникает сила, стремящаяся вернуть его в исходное положение. Эта сила — сложная функция смещения, но можно предположить, что при малых смещениях, характерных при электронной и

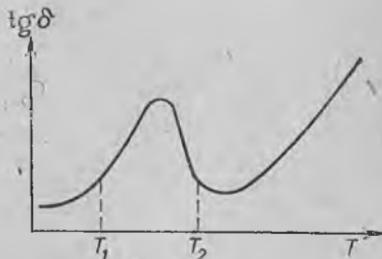


Рис. VII.3. Схематическое изображение температурной зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  вещества, имеющего дипольные потери [39, с. 3 В].

атомной поляризациях, она является линейной. Дифференциальное уравнение для смещения  $r$  имеет вид:

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + m \omega_0^2 \vec{r} = q E^* \quad (\text{VII. 7})$$

Здесь  $E^*$  — напряженность локального поля;  $\omega_0$  — характеристическая частота, связанная с силовой постоянной  $k$  и массой осциллятора  $m$  соотношением:  $\omega_0^2 = k/m$ .

Примем для простоты, что при  $r = x$ :

$$E^* = E = E_0 \exp(-i\omega t) \quad (\text{VII. 8})$$

Движущиеся с переменной скоростью заряды излучают электромагнитную энергию. В описанном выше простом гармоническом осцилляторе заряды постоянно ускоряются или замедляются. Следовательно, они излучают энергию, являющуюся частью энергии колебаний, которые со временем затухают. Кроме того, атомы и ионы исследуемого вещества постоянно испытывают соударения (они происходят хаотически в течение периода колебаний и носят неупругий характер) с другими атомами и ионами. Следовательно, энергия «диэлектрических колебаний» может превращаться в результате столкновений в тепло. Оба типа потерь могут быть приближенно описаны диссипативным членом, пропорциональным  $dx/dt$ . При этом уравнение (VII. 7), с учетом условия (VII. 8), запишется в виде

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m f \frac{dx}{dt} + kx = q E_0 \exp(-i\omega t) \quad (\text{VII. 9})$$

где  $f$  — характерное для данного вещества значение диссипации. Решение уравнения (VII. 9) дает временную зависимость поляризации каждого отдельного атома, что позволяет вычислить его поляризуемость. Используя последнюю, можно рассчитать и диэлектрическую проницаемость. Решение уравнения (VII. 9) можно найти путем подстановки в него выражения с неопределенным коэффициентом  $a$

$$x = a \exp(-i\omega t) \quad (\text{VII. 10})$$

Это решение удовлетворяет заданному дифференциальному уравнению при условии:

$$a = \frac{q E_0}{m} \left[ \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + f^2 \omega^2} - \frac{if\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + f^2 \omega^2} \right] \quad (\text{VII. 11})$$

Дипольный момент каждого атома может быть представлен, как состоящий из синфазной и смещенной по фазе компонент. Дипольный момент каждого единичного диполя равен  $qx$ , а поляризация среды, содержащей  $N$  диполей в единице объема, равна:

$$P = Nqx \quad (\text{VII. 12})$$

Тогда, с учетом соотношений (VII. 10) — (VII. 12) для обобщенной диэлектрической проницаемости находим:

$$\epsilon^* = 1 + \frac{4\pi Nq^2}{m} \left[ \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + f^2\omega^2} - \frac{if\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + f^2\omega^2} \right]$$

Действительная  $\epsilon'$  и мнимая  $\epsilon''$  части комплексной диэлектрической проницаемости при этом будут равны:

$$\epsilon' = 1 + \frac{4\pi Nq^2}{m} \cdot \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + f^2\omega^2}$$

$$\epsilon'' = \frac{4\pi Nq^2}{m} \cdot \frac{f\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + f^2\omega^2}$$

Для статического случая, когда  $\omega = 0$ ,  $\epsilon' = 1 + 4\pi Nq^2/k$ , а при  $\omega \rightarrow \infty$ ,  $\epsilon'' = \epsilon_{ст}$ . Значение  $\epsilon'' \rightarrow 0$ , как при  $\omega \rightarrow 0$ , так и при  $\omega \rightarrow \infty$  и проходит через максимум, равный  $\epsilon''_{\max} = (4\pi Nq^2/k) (1/f\omega_0)$  при  $\omega = \omega_0$  (рис. VII. 4). Сдвинутая по фазе компонента  $\epsilon''$  так же характеризует энергетические потери, как и в случае релаксации дипольной поляризации. Резонансное поглощение для полимеров менее существенно, чем дипольные релаксационные потери. В случае резонансного поглощения области максимума  $\epsilon''$  и изменения  $\epsilon'$  существенно уже, чем при релаксационных процессах.

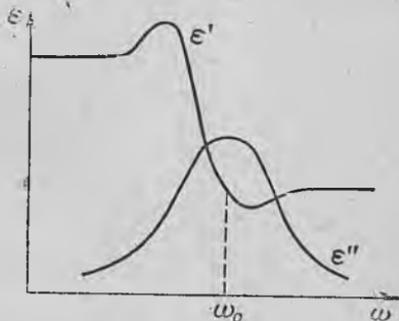


Рис. VII.4. Схематическое изображение частотной зависимости действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости для резонансного механизма поглощения при сильном взаимодействии осцилляторов [57, с. 30].

На практике при изучении диэлектрической релаксации полимеров определяют температурно-частотные зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости. При этом в соответствии с принципом ТВЭ можно проводить измерения в режиме изменения температуры с малой по сравнению с изменением  $\tau$  скоростью при фиксированной частоте внешнего электрического поля (скорость изменения температуры образца  $\leq 19$  град/мин). Другой вариант сводится к фиксации температуры образца и вариации частоты внешнего электрического поля. Второй случай экспериментально осуществить труднее, так как требуется аппаратура охватывающая широкий интервал частот, однако он по очевидным причинам предпочтительнее. В этом случае непосредственно реализуется «миграция» стрелки действия, что открывает возможность строгого расчета некоторых параметров, характеризующих релаксационный процесс: таких, например, как полная величина поглощения ( $\epsilon_{ст} - \epsilon_{\infty}$ ) или параметр распределения

времен релаксации  $\alpha$ . В случае непрерывного изменения температуры такой возможности уже нет из-за температурной зависимости  $\alpha$ , и удается только качественно интерпретировать [24, т. I, с. 740—754] получаемые кривые.

Обычно, при обработке экспериментальных результатов подобных измерений получают зависимости  $\epsilon' = \epsilon'(\omega)$ ,  $\epsilon'' = \epsilon''(\omega)$  (рис. VII. 2, а) при различных температурах. Как известно, увеличение температуры приводит в этом случае к смещению максимума  $\epsilon''$  по шкале частот. Выше отмечалось, что  $\epsilon'' = \epsilon''(\omega)$  проходит через максимум при условии:

$$\omega\tau \approx 1 \text{ или } 2\pi\nu_{\text{макс}}\tau \approx 1 \quad (\text{VII. 13})$$

где  $\nu_{\text{макс}}$  — частота (в Гц), при которой диэлектрические потери  $\epsilon''$  максимальны.

Как показывает обширный экспериментальный материал, влияние температуры на время релаксации, в основном, с хорошим приближением описывается уравнением типа (VII. 4).

Если воспользоваться полулогарифмическими координатами  $\lg \tau = f(1/T)$ , такая зависимость будет линейной при условии  $\mathcal{E}_a = \text{const.}$  (Это условие достаточно точно выполняется для дипольно-групповых процессов.) Действительно, из (VII. 4) следует

$$\lg \tau = \lg \tau_0 + \frac{\mathcal{E}_a}{2,303RT}$$

или, с учетом выражения (VII. 13):

$$\lg \nu_{\text{макс}} = \lg \frac{1}{2\pi\tau_0} - \frac{\mathcal{E}_a}{2,303RT} \quad (\text{VII. 14})$$

Экстраполируя прямую (VII. 14) на  $T = \infty$  (т. е.  $1/T = 0$ ), получают численное значение постоянной  $\tau_0$ , а тангенс угла наклона прямой позволяет оценить энергию активации.

В отличие от большинства низкомолекулярных соединений, где возможен только один процесс диэлектрической релаксации, в полярных полимерах их может быть обнаружено как минимум два. Типичная кривая температурной зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости для аморфного полимера приведена на рис. VII. 5. \*

Согласно сложившейся номенклатуре обозначений, низкотемпературный процесс носит название дипольно-группового процесса, а высокотемпературный — дипольно-сегментальный (или  $\beta$ - или  $\alpha$ -процессов).

Первый из этих процессов связан с движением полярных групп малого размера. Вторая область релаксации отражает существование специфической формы подвижности, присущей высокомолекулярным веществам. Как мы показали в предыдущих главах, из-за цепного строения макромолекул, в условиях их ослабленного

\* Михайлов Г. П. Успехи химии, 1955, т. 24, с. 875—900.

взаимодействия (растворы полимеров, высокие температуры) становится возможным взаимообусловленное движение сегментов цепи без нарушения их внутренней конформации. Размер сегментов может быть достаточно большим и составлять десятки, сотни и более мономерных единиц.

Процесс дипольно-групповых потерь характеризуется температурной зависимостью  $\tau$  в виде (VII. 4), причем величина  $\mathcal{E}_a$  составляет 21—63 кДж/моль. Температурная зависимость  $\tau$  для дипольно-сегментального процесса описывается более сложной зависимостью. В этом случае оценка энергии активации по наклону прямой  $\lg \tau = f(1/T)$ , теряет строгий смысл, и соответствующая

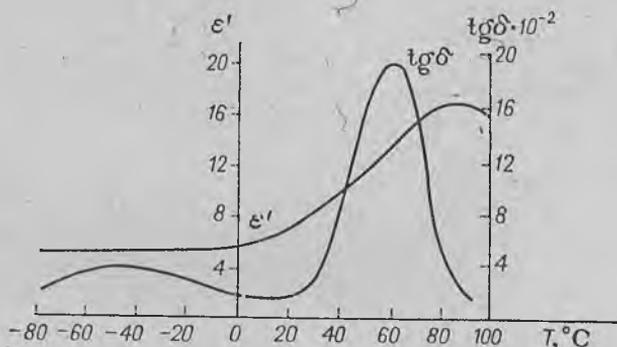


Рис. VII.5. Температурные зависимости  $\lg \delta$  и  $\epsilon'$  для полиметилвинилкетона;  $\nu = 10^3$  Гц.

величина носит название кажущейся энергии активации  $\mathcal{E}_a$ . Слишком высокие значения  $\mathcal{E}_a$  в этом случае и их зависимость от температуры обычно связываются с кооперативным характером движения звеньев в сегменте, которое не может описываться уравнениями элементарных кинетических актов типа (VII. 4).

Как отмечалось, методически проще проводить измерения  $\epsilon'$  и  $\lg \delta$  в широком интервале температур, нежели в широком диапазоне частот.

При этом метод редуцированных (приведенных) переменных Ферри (ср. гл. II) позволяет не только пересчитывать соответствующие температурные зависимости в частотные, но и существенно расширить диапазон охватываемых частот.

Формулы приведения для диэлектрических характеристик могут быть записаны в виде:

$$\epsilon'_{\text{пр}} = \epsilon' \left[ \frac{Td}{T_0 d_0} + \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon'} \left( 1 - \frac{Td}{T_0 d_0} \right) \right]; \quad \epsilon''_{\text{пр}} = \epsilon'' \frac{Td}{T_0 d_0}; \quad \omega_{\text{пр}} = \omega b_\tau$$

\* Эту величину предпочтительно называть температурным коэффициентом времени релаксации, что строже. — Прим. ред.

Здесь  $T_0$  и  $b_T = Td_0/T_0d$  — температура и коэффициент приведения ( $d_0$  — плотность полимера при температуре приведения).

В процессе эксперимента снимают температурные зависимости проницаемости  $\epsilon'$  и потерь  $\text{tg } \delta$  при разных частотах (например, 50 Гц, 10 кГц, 1 МГц. . .). По этим данным для разных температур строят частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$ . Если  $d_0/d \approx 1$  и  $T_0/T \approx 1$ , то коэффициент  $b_T$  можно не учитывать. Условие  $d_0/d \approx 1$  справедливо практически всегда, поэтому изменением плотности полимеров, находящихся в электрических полях, обычно пренебрегают. На практике в самом деле  $T_0/T \approx 1$ , ибо  $T_0$  обычно выбирают равной комнатной ( $20^\circ\text{C}$ ), а  $T$  берут близкой к ней, затем вычерчивают зависимости приведенной проницаемости  $\epsilon_{\text{пр}}$  от приведенной частоты  $\lg \nu$  при разных температурах. График кривой  $\epsilon'_{\text{пр}} = f(\lg \nu)$  при температуре приведения переносит на прозрачную бумагу. Далее приведение производят перемещением кривых параллельно оси  $\lg \nu$  до совпадения их с обобщенной кривой, которая в диапазоне приведения остается неизменной. Для кривых при температуре приведения  $T_0$  и температуре  $T$  характерна определенная разность температур ( $T - T_0$ ) и разность частот  $\lg \nu_1 - \lg \nu = \lg b_T$ . Величина  $\lg b_T$  определяет смещение каждой кривой  $\epsilon'_T$  вдоль оси  $\lg \nu$  до кривой при температуре приведения  $T_0$ . При этом нужно учитывать знаки  $\lg b_T$ : если смещение происходит вправо, то  $\lg b_T > 0$ ; если влево — отрицателен. Аналогично строят зависимости  $\epsilon''_{\text{пр}} = \epsilon''_{\text{пр}}(\lg \nu)^*$ .

В общем случае процедура приведения, описанная выше, может быть применена лишь для процессов дипольной поляризации, когда параметр распределения времен релаксации не зависит от температуры. Как правило, с температурой меняется величина  $\epsilon''$  в области максимума, как из-за изменения параметра времен релаксации  $\alpha$ , так и величины  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{ст}} - \epsilon_\infty$  [см. выражение (VII. 6)], причем  $\epsilon_{\text{ст}} - \epsilon_\infty$  меняется с температурой весьма сложным образом. В связи с отмеченным обстоятельством, метод приведенных переменных применительно к процессам дипольной поляризации следует применять с осторожностью.

При исследовании диэлектрических свойств полимеров особый интерес представляет оценка полярности кинетических единиц — элементарных диполей мономерных звеньев, так как такая информация помогает изучению строения соответствующих макромолекул [39, с. 339]. Обычно диполи в полимерах связаны ковалентно с основной цепью макромолекулы или с ее боковыми группами. Дипольный момент макромолекулы, позволяющий судить о ее гибкости, можно определить как векторную сумму составляющих векторов — дипольных моментов звеньев цепных молекул:

$$\vec{M} = \sum_{n=1}^{N_0} \vec{\mu}_n, \quad \text{где } \vec{\mu}_n \text{ — дипольный момент мономерного звена макромолекулы; } N_0 \text{ — число звеньев.}$$

\* Зеленец Ю. В., Лялина Н. М. Высокомолекулярные соединения, 1963, т. 5, с. 1717—1724.

Если полагать сочленение звеньев в цепной молекуле свободным (модель свободного вращения, см. гл. I) и рассчитать величину дипольного момента, приходящегося на мономерное звено молекулы, то сравнивая это значение с дипольным моментом молекулы мономера можно судить о гибкости молекулы полимера. Уже на примере простейших макромолекул типа  $[-\text{CH}_2-\text{CHR}-]_n$  было показано [9, с. 203], что химическая структура и стереоизомерия (конфигурация), а также заторможенность внутреннего вращения влияют на величину дипольного момента.

Эффективные дипольные моменты обычно определяют в разбавленных растворах с экстраполяцией получаемых результатов к бесконечному разбавлению, где можно пренебречь взаимодействием между полярными макромолекулами.

## § 2. СВЯЗЬ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ С ИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Исследование диэлектрических свойств полимеров — один из наиболее эффективных способов установления особенностей их строения. Диэлектрический метод оказывается пригодным как для полярных, так и неполярных полимеров (полиэтилен, полистирол, политетрафторэтилен и т. д.), поскольку полимеров, абсолютно лишенных полярных групп, практически не существует. В соответствии с корреляциями, рассмотренными в гл. I и II, для всех полимеров установлено два типа диэлектрических потерь: дипольно-сегментальные, связанные с подвижностью звеньев или большой совокупности их (кинетических сегментов) в электрическом поле, и дипольно-групповые, обусловленные движением, например, боковых полярных групп. Если в боковой цепи полимера содержатся полярные группы, способные ориентироваться в электрическом поле независимо друг от друга и имеющие разные времена релаксации, то наблюдается сложный пик дипольно-групповых потерь. Сегментальное движение в полимерах при температурах выше температуры стеклования кооперативно, так как подвижности сегментов данной цепи и сегментов соседних макромолекул взаимосвязаны. По этой причине в процесс ориентации вовлекаются области довольно больших размеров, чем и объясняются высокие значения кажущейся энергии активации сегментального движения. Ниже температуры стеклования  $T_c$  переход сегмента из одного равновесного положения в другое требует практически бесконечно большого времени, превышающего доступную продолжительность наблюдения.

Однако ниже  $T_c$  еще долго полностью сохраняется подвижность отдельных групп атомов, входящих в состав боковых цепей, которые совершают при тепловом движении колебания относительно положений равновесия. Кооперативность таких процессов невелика; их энергия активации составляет 21—63 кДж/моль, а времена релаксации при разных температурах, естественно, будут различны.

В соответствии с общим принципом «зондирования» посредством миграции стрелки действия вдоль релаксационного спектра методами диэлектрических потерь может быть обнаружена подвижность большинства атомных групп полимеров при условии, что они обладают дипольным моментом. Если графически представить зависимость коэффициента диэлектрических потерь  $\epsilon''$  от частоты (точнее от  $\lg \nu$ ), то получим две области прохождения этой величины через максимум. При низких частотах наблюдается область дипольно-сегментальных потерь, связанных с движением больших участков макромолекул. Проявление высокочастотной области  $\epsilon''_{\text{макс}}$  обусловлено наличием колебательных движений относительно небольших радикалов, проявляющихся и в стеклообразном состоянии.

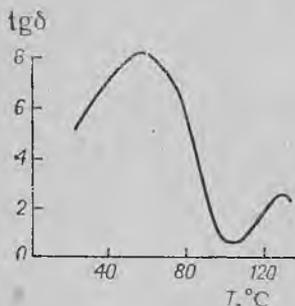


Рис. VII.6. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta \cdot 10^2$  для полиметилметакрилата;  $\nu = 20$  Гц [3, с. 280].

Например, для полиметилакрилата (ПМА) при  $T < T_c$  движутся только небольшие кинетические единицы, т. е. в данном случае происходят лишь дипольно-групповые потери. Выше  $T_c$  у ПМА в широком диапазоне частот этот вид молекулярного движения сосуществует с сегментальным. При повышении температуры времена релаксации обоих процессов экспоненциально уменьшаются, но с различной скоростью. Исследования температурно-частотных зависимостей диэлектрических потерь в полимерах, где полярные группы непосредственно (жестко) связаны с главной цепью (поливинилхлорид) или где они несколько удалены от главной цепи (полиалкилакрилаты), а также исследования потерь в сополимерах показали, что «размер кинетической единицы» (т. е. регистрируемой по диэлектрическим потерям) в стеклообразном состоянии превышает «размеры» только бокового привеска и включает некоторое количество углеродных атомов главной цепи. Проявляется также подвижность дипольно-группового типа, обусловленная радикалами, еще более удаленными от главной цепи. Такими кинетическими единицами являются концевые группы достаточно длинных боковых привесков. Так, в поли- $\alpha$ -хлорметилметакрилатах наблюдается движение радикала, образованного концевой полярной группой, и его подвижность возрастает по мере удлинения алифатической части боковой цепи.

Для исследования релаксационных свойств полимеров разного строения необходимо иметь сведения об изменении их  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$  в широком диапазоне частот и температур.

В интервале от  $-70^\circ$  до  $120^\circ\text{C}$  зависимости  $\text{tg } \delta = f(T)$  полиметилвинилкетона и полиметилметакрилата проходят через максимумы (рис. VII.5 и VII.6). Подобный ход кривых очевидным образом связан с изменением времени релаксации  $\tau$  с температурой.

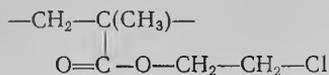
При низких температурах, когда  $\tau$  велико и значительно превосходит период изменения поля, диполи макромолекул практи-

чески не успевают ориентироваться, что эквивалентно «упругому» отклику (ср. гл. I и II). Когда в результате повышения температуры время релаксации падает до значения, близкого к периоду изменения поля,  $\operatorname{tg} \delta$  (или  $\epsilon''$ ) начинает быстро расти. При выполнении условия  $\omega = 1/\tau$ , на кривой  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$  появляется максимум. При дальнейшем снижении времени релаксации  $\tau$ , вследствие повышения температуры, диэлектрические потери снова падают. Картина такая же, как и в случае частотной зависимости диэлектрических потерь, с той разницей, что здесь выполнение условия максимума  $\epsilon''$  при  $\omega\tau = 1$  достигается путем изменения  $\tau$ , а не частоты электрического поля, в полном соответствии с принципом ТВЭ.

На этой же кривой  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$  наряду с ярко выраженным максимумом при температурах 50—100°C, имеется второй, менее высокий, максимум при температурах ниже 0°C. В то время, как первый максимум соответствует высокоэластическому состоянию полимера, второй максимум отвечает его стеклообразному состоянию.

При  $T > 0^\circ\text{C}$  диэлектрические потери связаны преимущественно с ориентацией диполей за счет перемещения или поворотов сегментов макромолекул, а при  $T < 0^\circ\text{C}$  ориентация происходит благодаря движению боковых групп или радикалов, химически связанных с основной цепью. Можно сказать, что при  $T > 0^\circ\text{C}$ , в основном, проявляются дипольно-сегментальные, а при  $T < 0^\circ\text{C}$  — дипольно-групповые диэлектрические потери\*.

Если в боковой цепи полимера содержатся полярные группы, способные ориентироваться в электрическом поле независимо друг от друга и имеющие разные времена релаксации, то на зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры (или от частоты) наблюдаются два максимума дипольно-групповых потерь [3, с. 277]. Например, в боковых цепях поли- $\beta$ -хлорэтилметакрилата



имеются полярные связи  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{C}-\text{Cl}$ , разделенные одной группой  $-\text{O}-\text{CH}_2$ . Один максимум дипольно-групповых потерь обусловлен подвижностью диполя  $\text{H}_2\text{C}-\text{Cl}$ , другой — присутствием полярной группы  $>\text{C}=\text{O}$ . \*\*

Значения дипольных потерь в полимерах и наивероятнейших времен релаксации определяются строением повторяющейся еди-

\* Разумеется, 0°C является довольно условной — даже для гибкоцепных полимеров — границей доминирования того или иного типа потерь. Реальной границей является температурная область структурного стеклования. — *Прим. ред.*

\*\* Михайлов Г. П., Борисова Т. И. Высокомолекулярная химия, 1960, т. 2, с. 1772—1781.

ницы цепи. Сильное влияние на процессы молекулярного движения полимеров оказывают природа и число полярных групп, размеры заместителей, изомерия бокового радикала, стерические факторы и т. д.

Для большинства полимеров величина  $\epsilon''_{\text{макс}}$  (или  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ ) дипольно-сегментальных потерь больше, чем дипольно-групповых (см. рис. VII. 6, б). Для некоторых полимеров (полиметилметакрилат, триацетат целлюлозы и др.) наблюдается обратная картина.

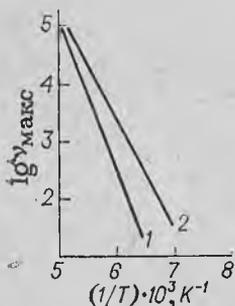
Как в высокоэластическом, так и в стеклообразном состояниях величина диэлектрических потерь зависит от внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Последние существенно могут зависеть от полярности входящих в макромолекулу групп и от размера бокового радикала. Увеличение длины углеводородных (алкильных)

радикалов однозначно сказывается на смещении максимума дипольно-сегментальных потерь в область низких температур. Это было показано на примере гомологического ряда полиалкилметакрилатов и других полимеров.

Влияние длины алкильного радикала на время релаксации в стеклообразном состоянии не однозначно. Например, для первых двух-трех членов названного ряда не обнаружено изменения времени релаксации дипольно-групповых потерь; в гомологических же рядах полиалкилакрилатов и поливиниловых эфиров замечено уменьшение времени релаксации дипольно-групповых потерь с увеличением длины бокового радикала.

Смещение зависимости  $\text{lg } \nu_{\text{макс}} = f(1/T)$  в сторону низких температур означает, что с понижением концентрации полярных групп в полимерной цепи время релаксации уменьшается.

Рис. VII.7. Корреляционные диаграммы [зависимости  $\text{lg } \nu_{\text{макс}} = f(1/T)$ ] для полиметилакрилата (1) и полиэтилакрилата (2).

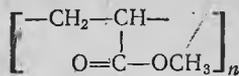


Энергия активации дипольно-группового процесса, так же как и его время релаксации, уменьшается с увеличением числа групп  $\text{CN}_2$  в боковом радикале (рис. VII. 7). Это может быть обусловлено как возрастанием числа C—C-связей, так и ослаблением стерического препятствия вращению групп  $\text{CN}_3$ . При одинаковом размере боковых заместителей важное значение имеет их полярность.

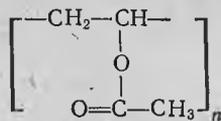
В случае замены неполярной группы на полярную межмолекулярное взаимодействие усиливается и подвижность звеньев уменьшается; в результате время релаксации процессов дипольно-сегментального типа увеличивается. Замещение  $\text{CN}_3$ -группы на конце бокового радикала хлором повышает время релаксации, что связано с возрастанием полярности полимера.

Одним из структурных факторов, существенно влияющих на диэлектрические свойства полимеров, является изомерия повторяющихся звеньев. Например, полиметилакрилат (а) и поливинил-

ацетат (б)



а



б

отличаются способом присоединения эфирного кислорода в боковых цепочках, что приводит к различию в значениях  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  и  $\tau$  для этих полимеров. Значение  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  дипольно-сегментальных потерь больше для поливинилацетата, а  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  — дипольно-групповых потерь выше у полиметилакрилата. Различны и температуры соответствующих релаксационных переходов.

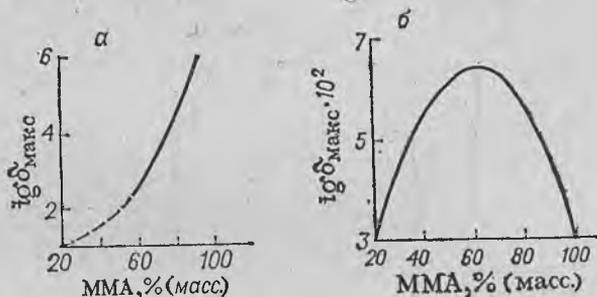


Рис. VII.8. Концентрационная зависимость  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  для дипольно-групповых (а) и дипольно-сегментальных (б) потерь в сополимере метилметакрилата со стиролом:

а —  $\nu=400$  Гц; б —  $\nu=20$  Гц [3, с. 234; 24, т. I, с. 751].

Диэлектрические свойства сополимеров зависят также от порядка чередующихся звеньев, от их количества в цепи и строения. Варьируя, например, содержание метилметакрилата (ММА) в сополимере метилметакрилата со стиролом, можно изменить эффективную кинетическую гибкость его цепей. Увеличение содержания неполярного стирола снижает значение  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  дипольно-групповых потерь, причем в области концентраций от 100 до 55% (масс.) это снижение происходит практически линейно (рис. VII. 8, а). При еще большем содержании стирола линейность нарушается и одновременно с уменьшением значений  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  наблюдается некоторое размытие области релаксации.

Влияние стирола на дипольно-сегментальные потери этих полимеров более сложное. Максимум на зависимости  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  от концентрации компонентов приходится на сополимер с 60% (масс.) ММА (рис. VII. 8, б). Появление этого максимума может быть вызвано действием двух факторов. Эффективная кинетическая жесткость цепи ММА и связанная с ней ограниченность ориентации диполей в электрическом поле обусловлены наличием  $\text{CH}_3$ -группы в  $\alpha$ -положении, которая блокирует движение цепи. Стирол, попа-

дая в молекулу, уменьшает количество таких «тормозящих» узлов, облегчая тем самым ориентацию дипольных групп. Потери при этом возрастают. Возрастание концентраций стирола приводит, с другой стороны, к уменьшению числа диполей в единице объема, что ведет к снижению величины диэлектрических потерь. С ростом концентрации стирола значение  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  дипольно-сегментальных потерь смещается в сторону низких температур, хотя при малом содержании стирола это смещение до некоторой степени может маскироваться близко расположенной областью дипольно-групповых потерь.

Таким образом, введение стирола в цепь ММА влияет как на дипольно-групповые, так и на дипольно-сегментальные потери, меняя их значение и время

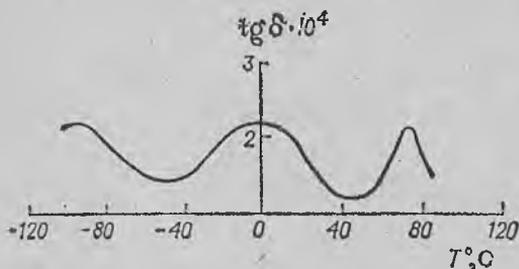


Рис. VII.9. Температурная зависимость  $\text{tg } \delta$  для полиэтилена высокого давления;  $\nu=50$  кГц (см. сноску на стр. 240).

на релаксации при процессах диэлектрической релаксации.

Существенное влияние на релаксационные диэлектрические потери оказывает также пластификация полимеров. С ростом концентрации пластификаторов в полимере время релаксации, как правило, уменьшается, а область максимума ди-

польно-сегментальных потерь сдвигается в сторону низких температур, поскольку пластификация, как правило, существенно снижает температуру структурного стеклования.

У кристаллизующихся полимеров, так же как и у аморфных, диэлектрическая релаксация наблюдается как в области выше температуры стеклования, так и ниже ее. В этих полимерах диэлектрические потери обуславливаются двумя «типами» теплового движения — сегментальным движением в аморфной фазе и подвижностью небольших участков макромолекул, сохраняющейся даже при весьма низких температурах.

Значения  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$  кристаллизующихся полимеров возрастают при повышении полярности полимеров; значения  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$  релаксационных диэлектрических потерь при кристаллизации полимеров уменьшаются:  $\text{tg } \delta$  в 2—4 раза; а  $\epsilon'$  в 0,2—0,3 раза. Это связано, с одной стороны, с переходом полярных участков макромолекул в кристаллиты и, с другой стороны, с увеличением ширины релаксационного спектра полярных групп, оставшихся в аморфной фазе.

Для кристаллического разветвленного полиэтилена высокого давления обнаружено три типа потерь (рис. VII.9), имеющих релаксационный характер: потери низко- средне- и высокочастотной релаксации. При комнатной температуре времена релаксации, отвечающие этим процессом, соответственно равны:  $\tau_1 \approx 10^{-2}$ ;  $\tau_2 \approx 10^{-5}$  и  $\tau_3 \approx 10^{-9}$  с.

Исследование диэлектрических свойств полиэтилентерефталата (ПЭТФ) показало, что его кристаллизация существенно сказывается как на характере дипольно-сегментальной релаксации, так и на электропроводности\*. По мере протекания кристаллизации увеличивается наивероятнейшее время релаксации и расширяется релаксационный спектр, что приводит к размытию максимума  $\text{tg } \delta$ . Значение  $\text{tg } \delta$  в максимуме высококристаллического образца (рис. VII. 10, кривая 4) в семь раз меньше значения  $\text{tg } \delta$  аморфного образца ПЭТФ (рис. VII. 10, кривая 1). Кристаллизация спо-

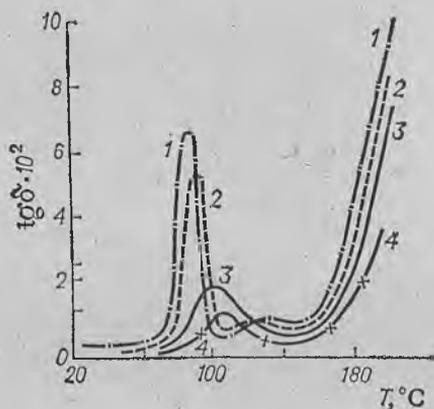


Рис. VII. 10. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  ПЭТФ при  $\nu = 400$  Гц для исходного аморфного (1) и выдержанных при  $120^\circ\text{C}$  в течение разных времен образцов (2—4).

Время выдержки (в мин): 2—30; 3—60; 4—пленка, вытянута из аморфного образца при  $85^\circ\text{C}$  и выдержанная 1 мин при  $165^\circ\text{C}$ .

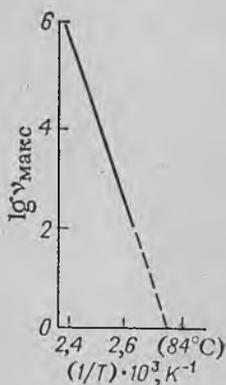


Рис. VII. 11. Корреляционная диаграмма [зависимость  $\lg \nu_{\text{макс}} = f(1/T)$ ] для пленки ПЭТФ, вытянутой из аморфного образца.

способствует уменьшению потерь электропроводности. Характер изменения дипольно-сегментальной релаксации по мере кристаллизации свидетельствует о том, что высокотемпературный максимум кристаллического ПЭТФ обусловлен наличием аморфной фазы. Этот вывод подтверждается оценкой энергии активации данного процесса, проведенной для высокоориентированной и высококристаллической пленки, структура которой не меняется при нагревании до  $150^\circ\text{C}$ . Значение энергии активации  $268$  кДж/моль, рассчитанное по данным рис. VII. 11, характерно для потерь дипольно-сегментальной релаксации. Экстраполяция зависимости  $\lg \nu_{\text{макс}} = f(1/T)$  до частоты  $1$  Гц позволяет оценить температуру стеклования полимера.

По данным рис. VII. 11 эта температура для ПЭТФ составляет  $84^\circ\text{C}$ . Так как температура стеклования аморфизованного ПЭТФ

\* Бекичев В. И., Бартенев Г. М. Высокомолекулярные соединения, 1970, т. 12, с. 1240—1245.

равна 60 °С, можно заключить, что полученное значение  $T_c = 84$  °С характеризует движение «связанных» сегментов, относящихся к дефектной кристаллической фазе ПЭТФ.

Изменение характера процессов дипольно-сегментальной релаксации при кристаллизации ПЭТФ

сходно с их изменением при кристаллизации хлоропренового каучука\*. В обоих случаях кристаллизация приводит к увеличению времен релаксации, расширению релаксационного спектра и уменьшению величины  $\text{tg } \delta$  в максимуме. Молекула хлоропренового каучука не имеет *цис*-, *транс*-изомеров, поскольку каждое мономерное звено содержит один атом хлора. Однако при растяжении кристаллизующегося каучука уменьшается суммарный дипольный момент и параметр распределения  $\alpha$ , что свидетельствует о расширении спектра времен релаксации и, следовательно, об уменьшении величины  $\text{tg } \delta$  в максимуме. У некристаллизующегося бутадиенового каучука (как и в случае других некристаллизующихся полимеров) растяжение приводит лишь к сдвигу максимума без изменения величины  $\text{tg } \delta$  в максимуме. Изменение характера релаксационных процессов при кристаллизации полихлоропрена может быть объяснено тем, что кристаллические образования по от-

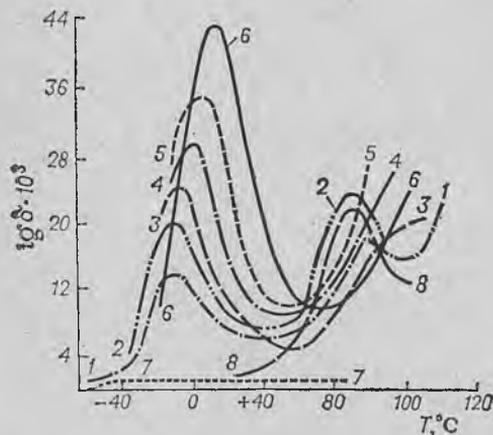


Рис. VII. 12. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  для сшитых эластомеров с различной глубиной вулканизации (1–6), чистого каучука (7) и каучука с дифенилгуанидом (8);  $\nu = 400$  Гц;

Сшитый каучук (№ кривой)	Содержание S, масс. ч./100 масс. ч. каучука; температура вулканизации 143 °С, ускоритель вулканизации — дифенилгуанидин	Время вулканизации, мин	Условный равновесный модуль $E_{\infty} \cdot 10^{-5}$ , Па
1	4	15	8
2	2	60	15
3	2	120	22
4	4	60	30
5	8	60	42
6	8	120	56

тошению к аморфным областям играют роль сшивок, изменяющих локальную подвижность полимерных молекул, а вместе с нею и ориентационную подвижность полярных радикалов, химически связанных с макромолекулами. Для аморфизованного ПЭТФ при нагревании до 120 °С\*\* характерны такие же релаксационные процессы, как и для любого полярного линейного аморфного поли-

\* Михайлов Г. П. Успехи химии, 1955, т. 24, с. 875—900.

\*\* При дальнейшем нагревании начинается кристаллизация. — Прим. ред.

мера. Так как процессы дипольно-групповой релаксации в последнем случае обусловлены движением групп  $\text{COO}$ , то и процессы дипольно-сегментальной релаксации связаны с движением этих же групп.

Изменение параметров процесса дипольно-сегментальной релаксации при кристаллизации полиэтилентерефталата аналогично их изменению в кристаллизующихся каучуках. Поэтому следует полагать, что причина их изменения одна и та же — «сшивающее» действие кристаллических областей.

Уменьшение дипольных потерь по мере кристаллизации — общее свойство разных полимеров, которое можно использовать для

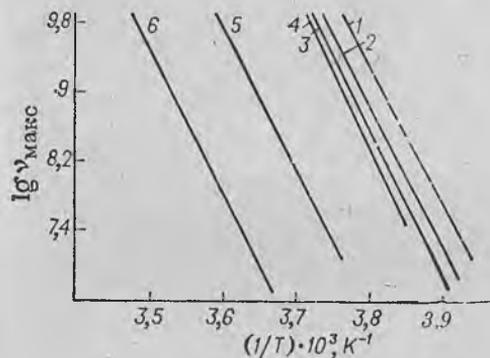


Рис. VII. 13. Корреляционная диаграмма [зависимость  $\lg v_{\text{макс}} = f(1/T)$ ] для каучуков с различной плотностью сетки (обозначения кривых приведены в подписи к рис. VII. 12).

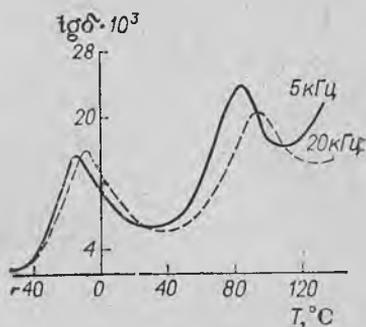


Рис. VII. 14. Температурные зависимости  $\lg \delta$  для вулканизата № 1 (см. подпись к рис. VII. 12) при разных частотах.

изменения не только механических, но и электроизоляционных характеристик полимерных пленок. Кристаллизацией пленки в ориентированном состоянии можно не только снизить диэлектрические потери, но и повысить ее теплоемкость по сравнению с пленкой из аморфного полимера. С этой точки зрения весьма интересны кристаллизующиеся поликарбонаты, температура стеклования которых может достигать 160—180 °C.

Исследование\* диэлектрических свойств линейных и сшитых бутадиенстирольных эластомеров показало, что в области низких температур и у вулканизатов, и у исходного каучука наблюдаются четкие максимумы дипольно-сегментальных потерь (см. левую часть рис. VII. 12). С увеличением условного равновесного модуля максимумы смещаются в сторону высоких температур, следовательно, с повышением глубины вулканизации повышается температура стеклования  $T_c$ ; последнее подтверждают и непосредственные из-

\* Володин В. П. Автореф. канд. дисс. ЛПИ им. Калинина, Л., 1957.

мерения этой величины (ср. гл. II). Увеличение глубины вулканизации приводит к увеличению максимального значения  $\operatorname{tg} \delta$ , что связано с возрастанием количества полярных серных мостиков.

Анализ зависимостей  $\lg v_{\max} = f(1/T)$ , где  $T$  температура, при которой достигаются максимальные значения  $\operatorname{tg} \delta$ , показывает, что в пределах погрешности измерений наклоны этих прямых можно считать одинаковыми (рис. VII.13). Следовательно, кажущаяся энергия активации процесса диэлектрической релаксации в данном температурном интервале одинакова для всех вулканизатов  $117 \pm \pm 8$  кДж/моль, т. е. не зависит от степени вулканизации.

В области высоких температур (см. правую часть рис. VII.12) проявляются и другие максимальные значения  $\operatorname{tg} \delta$ , особенно заметные у слабо вулканизованных эластомеров и практически исчезающие у образцов с большими  $E_{\infty}$ . Эти максимумы также смещаются с изменением частоты по температурной шкале (см. правую часть рис. VII.14).

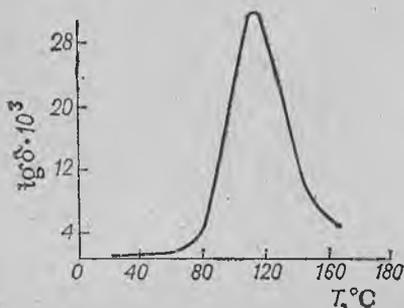


Рис. VII.15. Температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  для смеси полистирола с дифенилгуанидином;  $\nu = 5$  кГц.

Для установления природы данного явления были выполнены измерения  $\operatorname{tg} \delta$  каучуковых смесей с отдельными ингредиентами, входящими в рецептуру вулканизатов (стеариновая кислота, окись магния, рубберакс, дифенилгуанидин, сера)\*. Оказалось, что появление максимума  $\operatorname{tg} \delta$  в области высоких температур вызывается наличием в каучуке дифенилгуанидина (кривая 8 на рис. VII.12). Присутствие в каучуке других ингредиентов в количестве до 4 масс. ч. заметного влияния на температурную зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  не оказывает (значение  $\operatorname{tg} \delta$  не превышало  $10^{-3}$  во всем интервале температур). Дифенилгуанидин обладает большей электропроводностью по сравнению с электропроводностью каучука; сильно зависящей от температуры [56, гл. 3]\*\*, что может приводить к возникновению межслоевой поляризации. То, что диспергирование дифенилгуанидина в каучуке приводит к появлению потерь Максвелла — Вагнера, подтверждает измерение температурной зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  смеси 1,5 масс. ч. дифенилгуанидина со 100 масс. ч. полистирола (рис. VII.15). Как в случае каучука, так и полистирола рассматриваемые потери обнаруживаются в одной и той же области температур. Некоторое отличие температур, при которых наблюдается максимум  $\operatorname{tg} \delta$ , обусловлено различием электропроводности (из-за разной степени влажности и т. п.) или

\* Володин В. П., Кувшинский Е. В. ЖТФ, т. 28, с. 1424—1427.

\*\* Так называемая межслоевая поляризация характерна для гетерогенных диэлектриков, содержащих включения, обладающие отличными от матрицы значениями диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и электропроводности  $\gamma$ .

степени дисперсности дифенилгуанидина. Исчезновение потерь Максвелла — Вагнера по мере увеличения глубины вулканизации связано с прогрессирующим распадом дифенилгуанидина.

### § 3. ТЕРМОДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Практически всем диэлектрикам, в том числе полимерам, присуще электретное состояние, характеризующееся наличием поверхностных зарядов и возникающее при воздействии на полимер таких внешних факторов, как электрическое поле повышенной напряженности, облучение электронами, ионами [58].

Электреты — электрические аналоги постоянных магнитов, и в пространстве, их окружающем, создают постоянное электрическое поле. Они являются постоянно поляризованными диэлектриками, имеющими на противоположных поверхностях заряды разных знаков, причем последние могут быть и связанными, и свободными.

Физические свойства электретов существенно зависят как от особенностей диэлектриков (их полярности и электропроводности), так и от режима изготовления (например, напряженности поля, температуры и времени поляризации). В зависимости от напряженности электрического поля можно получать из одного и того же вещества и гомо- и гетероэлектреты (совпадающие и несовпадающие по полярности со знаком заряда электрода) с различной плотностью поверхностных зарядов. Гетерозаряд обусловлен, прежде всего, ориентационной дипольной поляризацией, а также микроскопическими неоднородностями и ионной электропроводимостью диэлектрика. Образование гомозаряда связано с тем, что при высоких напряжениях вследствие искрового пробоя воздушного зазора заряды переходят с электрода на образец полимера. Электретный эффект в твердых диэлектриках имеет объемный характер. В так называемом «незакороченном» состоянии электрет все время находится в электрическом поле, в результате чего происходит «рассасывание» объемного заряда. При плотном закорачивании электрета его внутреннее поле равно нулю [58, гл. I]. Время жизни электрета зависит от электропроводности как его самого, так и среды, а также от качества закорачивания. Поскольку возникновение электретного состояния связано с поляризацией и ориентацией, ему должно сопутствовать существенное увеличение оптической анизотропии. При кратковременной поляризации полимеров (в частности, ПММА) их оптическая анизотропия практически не проявляется. После резкого возрастания оптической анизотропии в интервале времен от 3 до 6 ч дальнейшее увеличение времени поляризации практически не повышает анизотропию, что свидетельствует о завершении ориентации.

При достаточно высоких значениях удельного объемного электросопротивления  $\rho_v$  образцов ( $\rho_v \geq 10^{18}$  Ом·см) их электретное состояние может сохраняться неопределенно долгое время даже в условиях повышенной относительной влажности воздуха. В настоя-

щее время электретные полимерные пленки широко применяют при изготовлении микрофонов.

Процессы возникновения и нарушения электретного состояния полимеров связаны как с явлением электропроводности, так и с их молекулярной подвижностью, поэтому изучение поляризации и деполяризации электретов проводят параллельно с исследованием их диэлектрической релаксации.

Для детального изучения механизма релаксационных явлений, протекающих в полимерных системах, применяют разные диэлектрические методы, относящиеся к методам релаксационной спектроскопии\*. Для частот  $\nu \sim 10^{-2}$  Гц прямые измерения диэлектрических потерь связаны с большими экспериментальными трудностями. При изучении молекулярной подвижности в полимерах диэлектрическим методом в частотном диапазоне  $10^{-5}$ — $10$  Гц применяют метод постоянного тока. С этой целью используют данные по температурным зависимостям термодепольризационных токов  $I$ , функции депольризации  $\psi$  и других параметров, зависящих от сквозного тока.

Термодепольризация полимерных электретов обычно приводит к появлению двух максимумов тока смещения, один из которых связан с процессом разрушения остаточной поляризации, а другой характеризует процесс «рассасывания» свободного заряда через объем диэлектрика.

Метод термодепольризации позволяет вести исследования в области инфранизких частот, что важно при изучении медленных молекулярных процессов ( $\tau \gg 1$  с). Такие процессы, в частности, связаны с началом сегментальной подвижности полимеров в условиях, когда частота периориентации диполей сегментов близка к нулю\*\*. Термодепольризацию исследуют следующим образом. На пластинки толщиной  $d = 4,5$  мм путем испарения в вакууме наносятся круглые алюминиевые электроды диаметром 50 мм. Затем получают термоэлектреты: при температуре поляризации на образцы накладывают постоянное, поддерживаемое определенное время, напряжение. Под влиянием электрического поля в результате теплового движения диполи в полимере ориентируются. Это относится к диполям, подвижным при данной температуре. В результате происходит накопление объемного электретного заряда. В этом состоянии образцы быстро охлаждают до температуры, значительно более низкой, чем температура стеклования  $T_g$  данного полимера, после чего внешнее поле снимают.

В этих условиях дезориентация диполей и рассеяние объемного электрического заряда затруднены, вследствие чего в полимере устанавливается постоянная внутренняя поляризация электретного типа. У твердых полимеров она характеризуется большим време-

---

\* Зеленов Ю. В. В кн.: Вопросы радиофизики и спектроскопии. Выпуск 5. М., Изд-во МГПИ им. В. И. Ленина, 1968, с. 225—233.

\*\* Баргенов Г. М., Зеленов Ю. В. Высокомолекулярный соед., 1972, т. 14, с. 998—1009.

нем релаксации  $\tau$  — порядка нескольких лет при комнатной температуре. Приготовленные образцы помещают в специальную термокамеру, в которой их нагревают с постоянной скоростью 3 град/мин. Это приводит к термической деполяризации и возникновению тока  $I$  в измерительной цепи, к которой подключены электроды поляризованных образцов.

Рассмотрим основы теории явления термодеполяризации. В общем случае плотность  $i$  термодеполяризационного тока  $I$  зависит от нескольких величин

$$i = f(P, T, \frac{dT}{dt})$$

где  $P$  — поляризация в момент  $t$ ;  $T$  — температура, а  $dT/dt$  — скорость нагревания, играющая существенную роль в соответствии с термокинетическими принципами, рассмотренными в гл. I.

За счет теплового движения с течением времени остаточная поляризация уменьшается, свободный гомозаряд вследствие омической проводимости изменяется, и в поле полимерного электрета возникает медленно устанавливающаяся поляризация.

Для анализа процессов поляризации, протекающих в некоторых полимерных системах, могут использоваться кривые термодеполяризационного тока  $i$ , полученные при  $dT/dt = \text{const}$ . В определенном температурном интервале, находящемся ниже температуры стеклования  $T_g$ , зависимость плотности термодеполяризационного тока от температуры может быть выражена экспоненциальной функцией вида

$$i(T) = i_0 \exp(-E_a/kT) \quad (\text{VII. 15})$$

где  $i_0$  — постоянная величина;  $E_a$  — энергия активации процесса;  $T$  — температура полимера.

Для обоснования справедливости зависимости (VII. 15) предположим, что при постоянной температуре  $T$  остаточная поляризация  $P$ , установившаяся в полимере, приближается к конечному значению  $P(\infty)$  со скоростью

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau} [P(\infty) - P(t)]$$

где величина  $\tau$  имеет смысл времени релаксации, а  $P(t)$  — поляризация, существующая в полимере в момент времени  $t$ . Как показывает опыт, поляризованное состояние полимеров метастабильно и по истечении достаточно большого времени исчезает. Стабильному состоянию, достигаемому при  $t \rightarrow \infty$ , соответствует остаточная поляризация  $P(\infty) = 0$ . В этом случае кинетическое уравнение деполяризации принимает вид:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\tau} P(t) \quad (\text{VII. 16})$$

Следовательно, при постоянной температуре выражение для плотности термодеполяризационного тока  $i$  может быть записано в виде

$$i(t) = \left| \frac{dP}{dt} \right| = \frac{1}{\tau} P(t) \quad (\text{VII. 17})$$

где  $\tau$  не зависит от времени, но может зависеть от температуры.

Если термодеполяризация протекает при непрерывном изменении температуры, то и величина поляризации  $P(t)$ , существующей в образцах исследуемых полимеров, и время релаксации  $\tau$  будут зависеть от  $T$ . Для того чтобы определить поляризацию  $P(t)$ , когда температура образцов равна  $T_i$ , надо в (VII. 16) перейти от  $dP/dt$  к  $dP/dT$ :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{dP}{dt} \left( \frac{dT}{dt} \right)^{-1} \quad (\text{VII. 18})$$

Допустим, что реализуется режим нагревания, при котором температура изменяется во времени по закону

$$T = T_0 + qt \quad (\text{VII. 19})$$

где  $T_0$  — исходная температура;  $q$  — скорость нагревания. В этом случае из уравнений кривых плотности термодеполяризационного тока  $i(T)$  можно получить количественные характеристики релаксационных процессов, связанные с началом сегментальной подвижности у полярных полимеров. При постоянной скорости нагревания  $q = dT/dt = \text{const}$  из (VII. 18), учитывая (VII. 16), получим:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{q\tau} P(T) \quad (\text{VII. 20})$$

Интегрирование (VII. 20) с учетом (VII. 19) в случае  $T_0 = 0$ , приводит к соотношению, характеризующему величину поляризации, существующую в образцах при температуре  $T_i$ :

$$P(T) = P_{\text{ост}} \exp \left[ - \int_0^T \frac{dT}{q\tau(T)} \right]$$

Это уравнение можно записать также в следующем виде

$$P(T) = P_{\text{ост}} \exp [-\varphi(T)] \quad (\text{VII. 21})$$

где  $\varphi(T) = \int_0^T \frac{dT}{q\tau(T)}$  — функция, зависящая от произведения  $q\tau(T)$ .

Следовательно, согласно (VII. 17) и (VII. 21), плотность термодеполяризационного тока  $i$  в момент времени  $t$ , когда температура образца равна  $T$ , будет определяться выражением

$$i(T) = \frac{P_{\text{ост}} \exp [-\varphi(T)]}{\tau(T)} \quad (\text{VII. 22})$$

где

$$P_{\text{ост}} = \frac{1}{S} \int_0^{\infty} I dt \quad (\text{VII. 23})$$

это максимальная остаточная поляризация, существующая в образцах (множитель  $\exp[-\varphi(T)]$  описывает ее температурное изменение;  $S$  — площадь электродов). Значение  $\exp[-\varphi(T)]$  зависит от функции  $\varphi(T)$ , которая в случае  $q = \text{const}$  и  $\tau(T) = A \exp(\mathcal{E}_a/RT)$  может быть представлена в виде

$$\varphi(T) = \int_0^T \frac{dT}{q\tau(T)} = \frac{1}{Aq} \int_0^T \exp(-\mathcal{E}_a/RT) dT \quad (\text{VII. 24})$$

где  $\mathcal{E}_a$  — энергия активации соответствующего релаксационного процесса;  $A$  — постоянная.

Если  $\mathcal{E}_a$  не зависит от  $T$  и  $\mathcal{E}_a \gg RT$ , то функцию (VII.24) можно проинтегрировать, используя интегральную показательную функцию и специальные ряды. В этом случае решение уравнения (VII.24) может быть представлено выражением вида

$$\varphi(T) \approx \frac{1}{q\tau\psi(T)}$$

в котором функция  $\psi(T) = \exp(\mathcal{E}_a/RT^2)$  зависит от температуры в значительно меньшей степени, чем произведение  $q\tau$ .

Из (VII.22) можно определить  $\tau(T)$ , ибо существует температурный интервал, охватывающий несколько десятков градусов и находящийся ниже температуры  $T_c$  данного полимера, где остаточная поляризация  $P_{\text{ост}}(T)$  изменяется значительно медленнее, чем экспоненциальная функция  $i(T)$ . При этих условиях изменением  $P$  с температурой можно пренебречь, получая из (VII.22) соотношение\*

$$i(T) = \frac{P_{\text{ост}} \exp[-\varphi(T)]}{\tau(T)} = \frac{P}{\tau(T)}$$

описывающее процесс термодеполяризации, проявляющийся в области стеклования и связанный с сегментальной подвижностью в полимере.

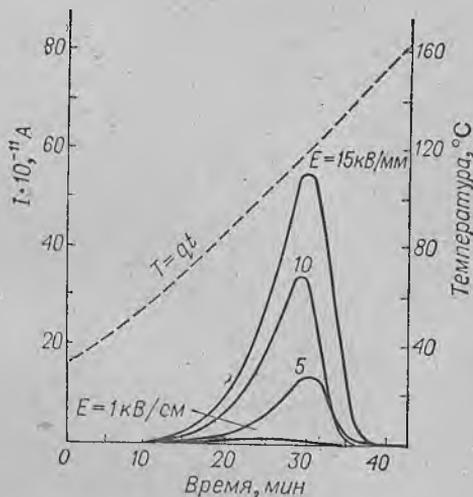


Рис. VII.16. Изменение тока термодеполяризации  $I$  во времени при постоянной скорости нагрева предварительно поляризованных образцов ПММА (образцы поляризовались при  $150^\circ\text{C}$  при разных значениях напряженности электрического поля  $E$ ).

\* Данное выражение отвечает наиболее простой модели электретного состояния полимера, когда учитываются только токи утечки, возникающие из-за тепловой деполяризации.

Проанализируем некоторые термодеполаризационные зависимости  $i = f(T)$ , полученные для полиметилметакрилата (ПММА) без учета побочных поляризационных явлений (наличие гомобэрада и электродных эффектов).

На рис. VII.16 представлена зависимость термополяризационного тока  $I$  от времени  $t$  при постоянной скорости нагревания 3 град/мин. Образцы ПММА были поляризованы при одной и той же температуре 150 °С и различной напряженности внешнего поля  $E$ . Из данных рис. VII.17 видно, что при изменении  $E$  от 1 до 15 кВ/см. максимальная остаточная поляризация  $P_{\text{ост}}$ , образовавшаяся в ПММА, пропорциональна напряженности электрического

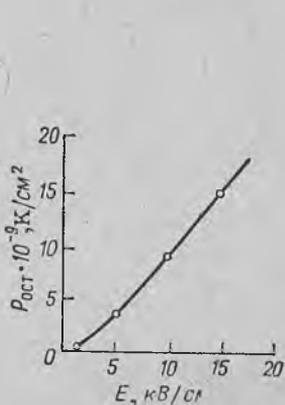


Рис. VII.17. Зависимость остаточной поляризации образцов ПММА от величины напряженности электрического поля  $E$ .

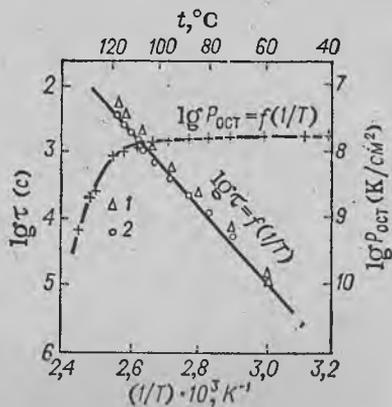


Рис. VII.18. Зависимости времени релаксации  $\tau$  и поляризации  $P$  от обратной температуры для образцов ПММА:  
1 —  $E = 15 \text{ кВ/см}$ ; 2 —  $E = 10 \text{ кВ/см}$ .

поля  $E$ , вызывающего поляризацию. Произведя приближенное интегрирование [согласно формуле (VII.23)], из кривых  $I = f(t)$  можно определить существующую в образце при температуре  $T$  поляризацию  $P$ . Из данных измерения силы деполаризационного тока  $I$  при этой же температуре можно рассчитать плотность  $i(T) = I(T)/S$ , а по формуле (VII.22) определить наименьшее время релаксации при данной температуре  $T$ .

Из приведенных на рис. VII.18 данных видно, что в температурном интервале от 60° до 120 °С зависимость  $\lg \tau = f(1/T)$  выражается прямой линией. Следовательно, релаксационный процесс связан с преодолением активационного барьера  $\mathcal{E}_a$ , неизменного в пределах линейного участка зависимости  $\lg \tau = f(1/T)$ , и время релаксации  $\tau$  изменяется с температурой  $T$  по экспоненциальному закону:

$$\tau(T) = A \exp(\mathcal{E}_a/RT)$$

Так как в стеклообразном состоянии зависимость высоты активационного барьера от температуры выражена слабо, в интервале

от  $60^\circ$  до  $120^\circ\text{C}$   $\mathcal{E}_a$  можно определить по углу наклона прямой  $\lg \tau = f(1/T)$  из соотношения:  $\mathcal{E}_a = R \frac{d \lg \tau}{d(1/T)}$ . Рассчитанное таким образом значение энергии активации для ПММА равно  $115$  кДж/моль. Для времени релаксации  $\tau$  при  $60^\circ\text{C}$  получается значение  $\tau = 7,4 \cdot 10^4$  с, а при  $120^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 2,2 \cdot 10^2$  с. Для сравнения на этом же рисунке приведена зависимость  $\lg P = f(1/T)$ , из которой следует, что в рассматриваемом температурном интервале

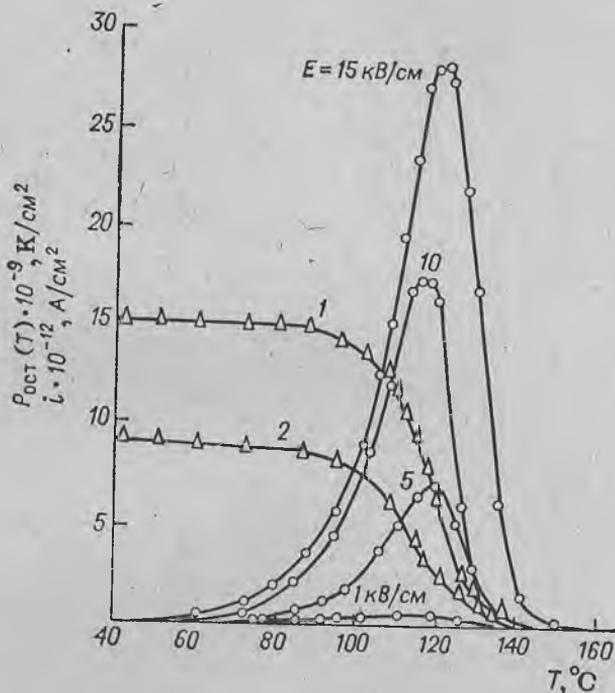


Рис. VII. 19. Температурные зависимости остаточной поляризации  $P_{\text{ост}}$  и плотности тока термодеполяризации  $i$  для образцов ПММА, поляризованных при  $150^\circ\text{C}$ . Значения  $P_{\text{ост}}$  определены при  $E$  (в кВ/см): 1—15; 2—10.

$60^\circ$ — $120^\circ\text{C}$  функции  $\tau(T)$  и  $P(T)$  по-разному зависят от температуры. Для расчета зависимостей  $\tau(T)$  и  $P(T)$  могут быть использованы данные по изменению тока деполяризации во времени  $I = f(t)$  для образцов, полученных при  $E$ , равной 10 и 15 кВ/см. Посредством экстраполяции прямой  $\lg \tau = f(1/T)$  к  $1/T = 0$  было получено значение  $A = 2,53 \cdot 10^{-12}$  с.

Из приведенных на рис. VII. 19 термодеполяризационных кривых  $i = f(t)$  для образцов ПММА, полученных при разных  $E$ , видно, что у всех поляризованных образцов существует своеобразная критическая температура, при которой скорость процесса

термического разрушения остаточной поляризации резко увеличивается. Для ПММА критическая температура находится в пределах от  $55^\circ$  до  $60^\circ\text{C}$ . Здесь же показан температурный ход поляризации  $P$  для образцов, полученных при  $E = 10$  кВ/см и  $15$  кВ/см, который описывается зависимостью (VII. 17).

При повышении температуры плотность  $i$  деполяризационного тока  $I$  увеличивается и вблизи температуры стеклования (для ПММА  $T_c = 120^\circ\text{C}$ ) проходит через максимум. Наличие этого максимума, находящегося в температурном интервале стеклования, показывает, что термическое разрушение остаточной поляризации, образовавшейся в ПММА, непосредственно связано с сегментальной формой теплового движения в полимере.\* Известно,

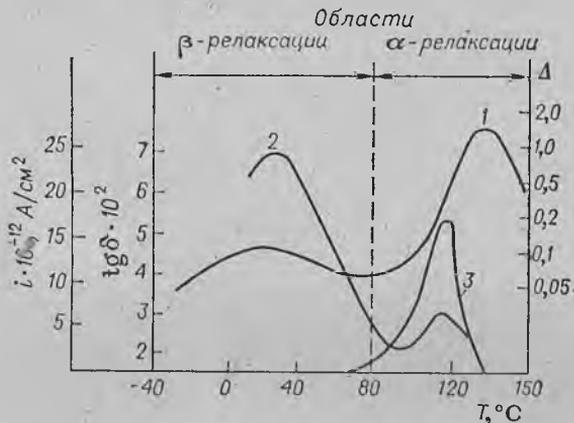


Рис. VII. 20. Температурные зависимости для образцов ПММА:

1 — коэффициента механических потерь  $\Delta$  ( $\nu = 0,5$  Гц);  
 2 —  $\text{tg } \delta$  при  $\nu = 12$  Гц; 3 — плотности тока термодеполаризации.

что в том же температурном интервале (рис. VII. 20) находятся и максимумы диэлектрических и механических потерь ПММА ( $\alpha$ -процессы). Они также связываются с сегментальной подвижностью в полимере, проявляющейся в условиях действия переменных механических и электрических полей\*\*.

Расхождения в значениях энергии активации для процесса  $\alpha$ -релаксации в ПММА, полученные методом термодеполаризации и методом диэлектрических потерь, могут быть объяснены спецификой обоих методов и особенностями молекулярного движения в полимере при температурах выше и ниже  $T_c$  (рис. VII. 20).

Термодеполаризационный ток, который получается при термическом разрушении остаточной поляризации, является чувстви-

\* Людсков В. Г., Васильев Т. А., Зеленов Ю. В. Высокомолекулярное соединение, 1972, т. 14, с. 161—168.

\*\* Зеленов Ю. В., Высокомолекулярное соединение, 1972, т. 14, с. 611—614.

ным индикатором кинетических переходов и позволяет охарактеризовать особенности релаксационных процессов, протекающих в полярных полимерах. Поэтому метод термодеполяризации позволяет получать структурно-кинетическую информацию того же типа, что и, скажем, метод механических потерь.

#### § 4. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Не все технически важные свойства полимеров удобны для проведения структурных исследований методами релаксационной спектрометрии (см. стр. 231). Электропроводность и электрическая прочность относятся именно к этой категории свойств. Более того, хотя эти характеристики и взаимосвязаны, электропроводность вообще нежелательна при использовании полимерных диэлектриков, а при исследовании их методами, описанными в §§ 1 и 2, электропроводность — своего рода помеха, поскольку ограничивает в области высоких температур применимость принципа ТВЭ. Известны случаи, когда в этой области путали диэлектрические потери с диссипацией энергии за счет наличия электропроводности.

С другой стороны, поскольку обычно электропроводность в полимерах связана с переносом «собственных» или примесных ионов (последние даже можно использовать в качестве «электрических меток»), то, как всякий процесс переноса, она может служить индикатором на изменения фазового или релаксационного состояния.

При наложении на полимерный образец постоянного напряжения обычно возникает сначала спадающий во времени поляризационный ток (см. § 3), а затем устанавливается остаточный ток, который и определяется переносом заряда. Величина этого тока связана с остаточной электропроводностью, равной  $\gamma_{\text{ост}} = \sum_i q_i \kappa_i n_i$  ( $q_i$  — заряд  $i$ -ых ионов с подвижностью  $\kappa_i$ , а  $n_i$  — число ионов « $i$ » в единице объема). В соответствии с изложенным выше,  $n_i$  не должно меняться во времени, а чувствительной к структуре характеристикой является  $\kappa_i$ . Величина  $n_i$  — относительно слабая функция температуры и в зависимости  $\gamma_{\text{ост}} = f(T)$  доминирует изменение подвижности. Именно здесь удается использовать принцип ТВЭ, поскольку подвижность связана с преодолением активационного барьера той же природы, что активационный барьер самодиффузии, рассмотренный в гл. II и V. На рис. VII.21 показан

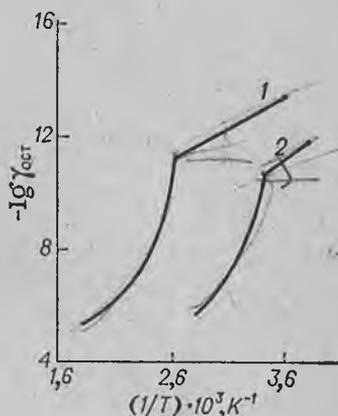


Рис. VII.21. Температурные зависимости остаточной электропроводности для полиэтилентерефталата (1) и поливинилацетата (2) [60, с. 66]

характер температурной зависимости остаточной электропроводности; после резких изломов в области стеклования или размягчения характер кривых меняется. Впрочем, излом не всегда укладывается в диапазон стеклования: так, у полиоксиметилена  $T_c = -73^\circ\text{C}$ , а излом приходится на  $10^\circ\text{C}$ . Связано это, очевидно, с тем, что полиоксиметилен — легко кристаллизующийся полимер. В других случаях выпадение точек излома из области стеклования и не линейность в высокотемпературной области может быть обусловлена вкладом  $n_i$  в  $\gamma_{\text{ост}}$ , пренебрежимым в кристаллическом или стеклообразном состояниях.

• Совпадение или несовпадение формы кривых  $\lg \gamma_{\text{ост}} = f(1/T)$  и  $\lg D = f(1/T)$  (где  $D$  — коэффициент диффузии низкомолекулярного вещества в данном полимере) может служить дополнительным индикатором на физические и химические (начало термодеструкции, см. ниже) факторы, влияющие на электропроводность. При отсутствии таких факторов форма кривых  $\lg \gamma_{\text{ост}} = f(1/T)$  и  $D = f(1/T)$  должна совпадать.

Подробно об электропроводности полимеров (включая и электронную проводимость, когда полимеры можно использовать в качестве полупроводников) см. в работах [59, 60].

Электрической прочностью называется физическая величина, значение которой равно напряженности электрического поля, при которой происходит пробой диэлектрика [61, гл. I]. Различают электрическую прочность в однородном и неоднородном электрических полях, в переменных и постоянных полях, при импульсном воздействии [62, гл. II].

Предполагается, что наиболее тесно связана со строением диэлектрика так называемая «внутренняя» или «истинная» электрическая прочность, значение которой не зависит от толщины образца, времени действия поля, и ряда других побочных факторов. Внутренняя электрическая прочность может быть найдена при испытании достаточно тонких (десятки микрометров) образцов в однородном электрическом поле в условиях, исключающих поверхностные разряды и диэлектрический разогрев образца [62, гл. II].

В результате воздействия повышенного напряжения наступает пробой диэлектрика, и соответственно происходит разрушение его структуры. В своем развитии процесс пробоя диэлектриков проходит стадии потери электрической прочности (подготовительную) и собственно разрушения (завершающую) [62, гл. III]. Отличают три формы пробоя (разрушения) твердых диэлектриков: тепловую, электрохимическую и электрическую.

Механизм теплового пробоя сводится к тому, что при прохождении тока повышается температура диэлектрика, сопровождающаяся возрастанием его электропроводности и дальнейшим увеличением количества выделяемого тепла\*. В результате разогревания диэлектрика может наступить его расплавление (вплоть

\* Обобщенная теория теплового пробоя диэлектриков описана Койковым С. Н. и Цякиным А. Н. в кн.: Пробой диэлектриков и полупроводников М., «Энергия», 1964, с. 277—284.

до прожигания). Нагревается диэлектрик тем быстрее, чем выше температура окружающей среды. Тепловой пробой наступает как следствие протекания сравнительно медленных процессов.

Легко видеть, что тепловой пробой — типичный самоускоряющийся процесс: возникает положительная обратная связь между ростом температуры и ростом электропроводности, в результате чего тепловое равновесие диэлектрика с окружающей средой катастрофически нарушается.

Сходным образом развивается и электрохимический пробой, связанный с «электрическим старением» полимера. Снова, под действием поля, тока и связанного с последним повышением температуры происходят нарастающие химические изменения (термодеструкция), в свою очередь, повышающие (за счет числа носителей  $n_i$ ) электропроводность. Однако, в техническом плане существенно, что электрическое старение, хотя и протекает относительно медленно, но может реализоваться при напряжениях значительно меньше пробивного.

Электрический пробой совершается в доли микросекунды и обуславливается процессами в диэлектрике, не связанными с заметными предварительными изменениями. При этой форме пробы разрушение диэлектрика наступает при достижении некоторой предельной напряженности электрического поля, которая практически не зависит от времени приложения напряжения. Согласно гипотезе об электронной природе электрической формы пробы твердых диэлектриков [62, гл. IV], энергия электрического поля передается диэлектрику в результате взаимодействия с элементами его структуры ускоренных электронов и затрачивается на преодоление связи между ними.

Естественным образом электрическую прочность полимеров можно использовать не как эксплуатационное свойство, а для исследования структуры постольку, поскольку она связана с температурой, а через нее — с электропроводностью и деформационными состояниями. С определенными оговорками, при этом можно пользоваться принципом ТВЭ. Так, электрическая прочность подавляющего большинства полимеров в силу указанных факторов при повышении температуры убывает, причем наиболее резкие изменения происходят в области релаксационных или фазовых переходов.

Однако, хотя детали надмолекулярной организации или релаксационные характеристики влияют — и подчас решающим образом — на электрическую прочность полимеров, вряд ли можно рекомендовать само свойство электрической прочности применять для исследований структуры или структурных переходов. Для этого, как мы видели, есть более прямые и эффективные методы. Задача должна ставиться наоборот: зная все структурные и релаксационные факторы, влияющие на электрическую прочность, следует выбирать оптимальные структуру и условия для технической эксплуатации полимеров как диэлектриков.

Подробно об электрической прочности полимеров см. в работах [61, 62].

506085

Содержание главы позволяет различить две группы экспериментальных принципов, способствующих решению родственных структурно-кинетических проблем, но опирающихся на совершенно различные реальные процессы.

I. *Первая группа*, связанная с поляризацией и диэлектрическими свойствами, позволяет, с использованием принципа ТВЭ, наиболее прямым образом «прозондировать» релаксационный спектр, т. е. попросту воспроизвести его, варьируя положение стрелки действия в чрезвычайно широких частотных и достаточно широких температурных пределах.

Получаемая таким образом информация сходна с получаемой при механических воздействиях в том смысле, что позволяет достаточно четко регистрировать по меньшей мере два из трех релаксационных состояний в аморфных полимерах и судить о влиянии кристалличности на релаксационные переходы в кристаллизующихся полимерах. (Некоторые дополнительные сведения по этому поводу см. в работах Борисовой [21, с. 34; 24, т. 2, с. 740—754].) В то же время следует учитывать, что «электрический отклик» полимерной системы на воздействие электрического поля определенной частоты отнюдь не эквивалентен механическому отклику. Поэтому-то хотя метод диэлектрических потерь может быть применен для выявления области стеклования или размягчения, температура соответствующего максимума потерь может достаточно существенно отличаться от температуры структурного стеклования, так же как частота (при заданной температуре соответствующая максимуму) может отличаться от частоты «механического» стеклования.

Впрочем, эти различия никоим образом не должны быть источником каких-либо разочарований: напротив, именно несовпадение по температурной или частотной шкалам сингулярностей, отвечающих электрическим или механическим воздействиям, дает дополнительную информацию об уровнях структурной организации полимеров, так, как они были определены в гл. I.

II. *Вторая группа* включает как квазистатические методы, чувствительные к макрорелаксации полимерной системы, так и динамические, частотные или импульсные, также характеризующие макрорелаксацию, но уже не в блоке, а в растворе. Из импульсных методов этой группы уместно упомянуть затухание эффекта Керра, позволяющее прямым образом оценивать жесткость полярных макромолекул, мерой которой в данном случае служит корреляция ориентаций электрических диполей вдоль цепи. У абсолютно жестких макромолекул типа алкилполиизоцианатов диполи просто суммируются. Поэтому в постоянном электрическом поле такие макромолекулы ориентируются вдоль силовых линий, образуя псевдожидкокристаллическую систему; степень порядка в этой системе определяется балансом энергий теплового движения и электрического поля; если поле достаточно велико и тепловое движение ока-

зывается полностью подавленным, возникает сильное двойное лучепреломление, что и составляет эффект Керра\*.

При внезапном выключении электрического поля система релаксирует; если концентрация жесткоцепных макромолекул была ниже критической концентрации образования нематической фазы (ср. гл. I), раствор как целое переходит в изотропное состояние; двойное лучепреломление спадает при этом по экспоненциальному закону:

$$\Delta n = \Delta n_0 \exp(-t/\tau)$$

Здесь  $\Delta n_0$  — начальное (при включенном поле) двулучепреломление;  $\tau$  — время релаксации, зависящее, в общем случае, от концентрации. При экстраполяции концентрации к нулю можно оценить коэффициент вращательной диффузии и линейные размеры макромолекул.

Если полимер полидисперсен, т. е. состоит из макромолекул разных длин измеряемое после выключения поля двулучепреломление представляет собой трансформанту функции распределения по молекулярным массам, или длинам макромолекул (см. по этому поводу [35, гл. 2]).

Действительно, если  $q_w(M)$  — функция распределения по молекулярным массам, то

$$\Delta n = \int_0^{\infty} \Delta n_0(M) q_w(M) \exp[-t/\tau(M)] dM$$

где  $\Delta n_0(M)$  — начальный вклад в двулучепреломление компонентов молекулярной массы  $M$ ;  $\tau(M)$  — время их поворотной релаксации, обратно пропорциональное коэффициенту вращательной диффузии. Используя хорошо известные принципы прямых и обратных преобразований, можно с помощью измерений затухающего эффекта Керра определить важную для характеристики полимера функцию  $q_w(M)$  или, по крайней мере, ее статистические моменты. И наоборот, зная спектр масс  $q_w(M)$ , можно по зависимости  $\tau(M)$  пересчитать его на релаксационный спектр.

Выше критической концентрации образования нематической фазы электрическое поле должно ликвидировать доменную структуру, превратив систему в «нематический монокристалл», подобный изображенному на рис. VI. 22; аналогичный эффект будет описан в гл. VIII для нематической системы, помещенной в сильное магнитное поле.

Мы привели этот представляющийся нам наглядным пример с электрооптическим эффектом, ибо по своей сути и характеру кинетической (релаксационной) информации он сходен с эффектом термодеполяризации электретов, хотя для получения электретов нет необходимости отправляться от жесткоцепных полярных макромолекул.

\* Цветков В. Н. и др. Высокомолекулярное соединение, 1974, т. А19, с. 1401—1413.

То, что происходит с диполями при термодеполяризации, как бы «материализуется» на уровне дипольных макромолекул в затухающем эффекте Керра: в обоих случаях эффективное время макрорелаксации (исчезновение двулучепреломления в одном случае и поляризации в другом) зависит от вязкости — т. е., в случае термодеполяризации, чувствительно к переходу из одного релаксационного состояния в другое.

2. Методы, связанные с электропроводностью и электрическим старением, могут быть отнесены к категории релаксационно-спектрометрических лишь с большими оговорками. Как отмечалось, группы явлений, определяемых электропроводностью, старением и разрушением (пробоем), разумеется, зависят от релаксационного или фазового состояния полимером и поэтому могут, в известной мере, быть индикаторами этих состояний.)

С другой стороны, эти явления играют определяющую роль при выборе полимерных материалов для использования их в качестве диэлектриков в разных областях техники, и поэтому упоминание о них в главе об электрических свойствах представлялось необходимым.

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ В МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

*Методы исследования*

Строение и свойства полимеров в последние годы начали исследовать методами радиоспектроскопии. Наиболее важен раздел радиоспектроскопии, связанный с магнитными свойствами электронных оболочек молекул и атомных ядер, поэтому его называют спектроскопией магнитного резонанса или просто магнитным резонансом, обусловленным поглощением энергии переменного магнитного поля имеющимися в веществе магнитными моментами, которое происходит на резонансной частоте.

Магнитный момент у атомов или молекул может быть результатом возникновения круговых токов в электронной оболочке или наличием неспаренных электронных спинов. Как известно, вещества, обладающие магнитными моментами такого рода, называют парамагнитными. В молекулах многих веществ, в том числе и большинства полимеров, электронный магнитный момент скомпенсирован. Подобные вещества относят к категории диамагнитных. Однако некоторые атомные ядра, например водорода и фтора, обладают собственными магнитными моментами, обусловленными их спинами. Поэтому в диамагнитных веществах энергия электромагнитного поля может поглощаться только ядерными магнитными моментами. Последние на три порядка меньше магнитных моментов электронов, поэтому резонансные частоты при магнитном резонансе на электронах значительно выше, чем резонансные частоты на ядрах, что определяет различие радиотехнических схем регистрации в обоих методах.

Магнитный резонанс, связанный с электронным парамагнетизмом, назван электронным парамагнитным резонансом (ЭПР)\*, а с магнетизмом атомных ядер — ядерным магнитным резонансом (ЯМР).

Большинство полимеров относится к диамагнетикам, и поэтому их изучают методом ЯМР. Однако при химических превращениях, а также под действием облучений, в полимерах образуются свободные радикалы. Поскольку в последних электронный спин не скомпенсирован, они обладают электронным парамагнетизмом и могут быть исследованы методами ЭПР.

\* Другое название — резонанс электронных спинов (ESR — electron spin resonance). — *Прим. ред.*

Помимо указанных методов радиоспектроскопии к ним относится еще один метод ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), обусловленный электрическими квадрупольными моментами ядер. В основном его применяли для исследования кристаллов низкомолекулярных веществ и лишь только в последнее время он стал использоваться при измерениях внутренних напряжений в полимерах.

## § 1. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС [63—67]

Ядра некоторых химических элементов обладают магнитными моментами.

Согласно основным принципам квантовой механики, магнитные моменты (ядра) в постоянном магнитном поле могут поглощать или отдавать энергию квантами

$$2\pi\hbar\nu = \gamma H_0 / I \quad (\text{VIII. 1})$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение;  $\nu$  — частота излучаемого или поглощаемого кванта электромагнитного поля, которое отдает или поглощает энергию. Поглощая энергию, магнитные моменты ядра переходят на верхние энергетические уровни, отдавая энергию — опускаются на нижние.

Классическое рассмотрение, а также квантово-механические расчеты показывают, что такие переходы между энергетическими уровнями происходят при наложении слабого переменного магнитного поля напряженностью  $H_1$ , перпендикулярного постоянному полю напряженностью  $H_0$ , когда частота этого поля удовлетворяет условию резонанса (VIII. 2), которому, воспользовавшись (VIII. 1), можно придать следующую форму:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi H_0} \quad (\text{VIII. 2})$$

Частота прецессии свободного электрона всегда одинакова, но из-за того, что методы радиоспектроскопии очень чувствительны к особенностям полей, окружающих электрон (локальные поля создаются атомными ядрами, находящимися вблизи электрона), они могут регистрировать ее изменение, вызванное этими полями.

В любой реальной системе магнитные моменты взаимодействуют с локальными магнитными полями, флуктуирующими вследствие теплового движения атомов и молекул. В результате энергии магнитных моментов (спиновой системы) переходит в энергию теплового движения атомов и молекул (решетки). После выключения поля  $H_1$  между системой магнитных моментов и решеткой устанавливается тепловое равновесие, соответствующее температуре тела. Этот процесс называется спин-решеточной релаксацией\*.

\* Он характеризуется временем спин-решеточной релаксации  $\tau_1$  описывающем спад продольной намагниченности. Время  $\tau_1$ , поэтому, называют еще продольным временем релаксации.

Данное название обусловлено тем, что в твердом теле (кристалле) тепловое движение представляет собой колебания кристаллической решетки, однако оно регистрируется во всех случаях установления теплового равновесия между спиновой системой и модами движения, связанными с остальными степенями свободы тела.

Спин-решеточная релаксация препятствует установлению насыщения, когда поглощения энергии не происходит. Магнитные моменты соседних ядер, а также другие магнитные моменты, которые могут быть в образце, создают вокруг себя магнитные поля, в результате чего каждое ядро находится в своем локальном поле  $H$ , несколько отличном от  $H_0$ . В переменном поле с частотой  $\nu$  поглощение энергии определяется соотношением

$$Q(H) dH = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2kT} \omega H^2 N(H) dH \quad (\text{VIII. 3})$$

где  $Q(H) dH$  — часть поглощаемой энергии в единицу времени, приходящейся на интервал  $H$ ,  $H + dH$ . Если менять частоту, то можно получить поглощение, соответствующее различным  $\nu$ . Этого же можно добиться изменением напряженности постоянного магнитного поля  $H_0$  при неизменной частоте переменного поля  $H_1$ . Измерение ЯМР-поглощения при различных значениях постоянного поля позволяет получить распределение локальных полей  $N(H)$ . График  $Q(H)$  в зависимости от  $H$  называется линией ядерного магнитного резонанса (рис. VIII. 1).

Вследствие интенсивного теплового движения макромолекул магнитное окружение протонов, входящих в их состав, достаточно быстро и случайным образом меняется. В результате локальные поля (определяющиеся, в основном, ближайшим окружением) усредняются, что приводит к сужению линии ЯМР-поглощения. Таким образом, по линии ЯМР можно судить о структуре вещества и характере теплового движения в нем. Твердым стеклообразным и частично кристаллическим полимерам свойственны широкие линии ЯМР, поскольку подвижность молекул в них заторможена.

Ширина линии характеризуется следующими величинами:  $\delta H_{1/2}$  — расстоянием между точками, где поглощение  $Q$  вдвое

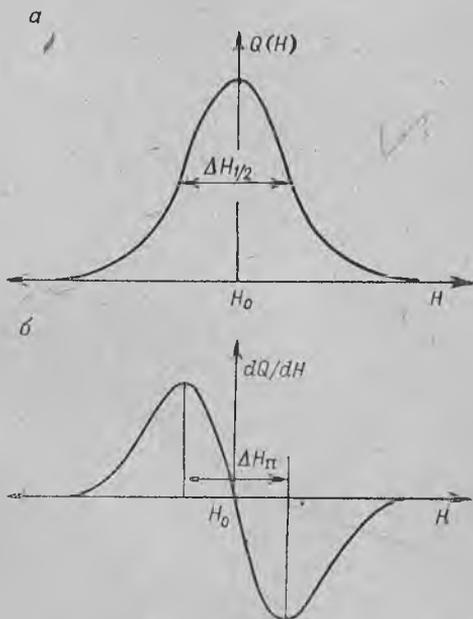


Рис. VIII.1. Изображение сигнала ЯМР (или линия ЯМР-поглощения, а) и его производная (б).

меньше, чем в максимуме (рис. VIII. 1),  $\Delta H_{\Pi}$  — расстоянием между точками перегиба кривой или между максимумом и минимумом производной  $dQ(H)/dH$ . Важная характеристика ширины линии ЯМР — ее второй момент:

$$\overline{\Delta H_2^2} = \frac{\int (H - H_0)^2 Q(H) dH}{\int Q(H) dH} \quad (\text{VIII. 4})$$

Хотя экспериментально параметр  $\overline{\Delta H_2^2}$  определяется со значительно большим трудом и во многих случаях с меньшей точностью, чем  $\delta H_{1/2}$  и  $\delta H_{\Pi}$  его значимость состоит в том, что для него существуют точные теоретические формулы. Например, для поликристаллического или аморфного твердого тела, содержащего только один сорт парамагнитных ядер и в котором не происходит никаких молекулярных движений, кроме колебаний около положений равновесия (жесткая решетка), второй момент определяется формулой Ван Флека

$$\overline{\Delta H_2^2} = \frac{6}{5} \gamma^2 \hbar^2 I (I + 1) \frac{1}{N} \sum_{i < k} \frac{1}{r_{ik}^6} \quad (\text{VIII. 5})$$

где  $r_{ik}$  — расстояние между ядрами (протонами) с номерами  $i$  и  $k$ ; при этом суммирование распространено по всем парам ядер. Практически следует учитывать только ближайших соседей. Таким образом, из значений  $\overline{\Delta H_2^2}$  можно делать некоторые заключения о расстояниях между ядрами и, следовательно, о строении вещества. В этом отношении метод ЯМР служит ценным дополнением к рентгенографическим и электронографическим исследованиям, которые с наименьшей точностью определяют именно положение атомов водорода (т. е. самых легких атомов).

Поиск каких-либо общих формул, связывающих  $\overline{\Delta H_2^2}$  со структурой или характером молекулярной подвижности, лишен смысла. Описывать спектр ЯМР вторым моментом можно лишь тогда, когда движение изотропно, т. е. остается неусредняемая часть  $\Delta H_2^2$  или какие-то локальные формы движения лишь частично усредняют магнитные диполь-дипольные взаимодействия. Поэтому детализировать формулу (VIII. 5) можно только в частных случаях. Например, когда в поликристаллическом или аморфном твердом теле имеются  $\text{CH}_3$ -группы, свободно вращающиеся вокруг оси 3-го порядка, вклад в  $\overline{\Delta H_2^2}$  от  $\text{CH}_3$ -группы уменьшается в четыре раза по сравнению с тем, что следует из формулы (VIII. 5).

В случае достаточно развитого изотропного движения корректнее характеризовать спектр шириной линии.

Интенсивность молекулярного движения характеризуется функцией корреляции  $f(\tau_{\text{корр}})$ , которая связывает значения локального поля или определяющих его координат ядер в моменты времени  $t$  и  $t + \tau_{\text{корр}}$ . Когда время корреляции мало, молекулярное движение приводит к усреднению локального поля и к заметному сужению линии ЯМР.

Теория Кубо и Томита для времени  $\tau_1$  дает:

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{2}{3} \gamma^2 \overline{\Delta H_m^2} \left[ \frac{\tau'_{\text{корр}}}{1 + (2\pi\nu\tau'_{\text{корр}})^2} + \frac{4\tau'_{\text{корр}}}{1 + (4\pi\nu\tau'_{\text{корр}})^2} \right] \quad (\text{VIII.6})$$

где  $\overline{\Delta H_m^2}$  — определяется формулой (VIII.5).

При выключении переменного поля  $H_1$ , для которого характерна частота  $\nu$ , устанавливается некоторая равновесная намагниченность, перпендикулярная постоянному полю  $H_0$ . Постоянную времени  $\tau_2$ , характеризующую спад поперечной намагниченности после выключения поля  $H_1$ , называют поперечным временем релаксации. По порядку значення она равна  $(\gamma\delta H_{\nu/2})^{-1}$  или  $(\gamma\delta H_m)^{-1}$ . Следовательно,  $\tau_2$ , называемое также спин-спиновым временем релаксации, как и ширина линии определяется магнитным дипольным взаимодействием ядерных спинов.

При сильном сужении линии ЯМР полимеров (при высоких температурах)  $\tau_2$  стремится к  $\tau_1$ .

## § 2. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Исследование полимеров методом ЯМР в основном производят путем измерения ширины линии (или второго момента) ЯМР-поглощения в твердых полимерах (стеклообразных и кристаллических) и при переходе их в высокоэластическое или вязкотекучее состояние [22, с. 97—121; 67—70]. Результаты подобных исследований приведены на рис. VIII. 2\*.

Изучение деформируемости пленки полимера непосредственно в спектрометре ЯМР позволяет обнаружить и количественно оценить ориентацию цепей. Результаты метода ЯМР дают представление о характере соединения атомных групп в цепи (оценка числа структурных образований «голова к голове» и «голова к хвосту»). Особенно важные сведения можно получить методом ЯМР при изучении структурных особенностей стереорегулярных полимеров, в частности определить содержание изо- или синдиотактических триад. Аналогичная информация о конфигурации цепей может быть получена и для сополимеров.

Значение второго момента  $\overline{\Delta H_2^2}$  могут быть рассчитаны по формуле Ван Флека (VIII. 5), если нет вращательного и поступательного теплового движения молекул.

Из приведенных на рис. VIII. 2, б значений  $\overline{\Delta H_2^2}$  для полипропилена и натурального каучука (второй момент для НК рассчитан на основании кристаллографических данных, а для полипропилена на основании данных о структуре изотактического стереоизомера) видно существование нескольких областей перехода.

\* Бартнев Г. М., Лукьянов И. А. Пластич. массы, 1963, № 12, с. 46—51.

Как для полиизобутилена, так и для полипропилена даже при температуре жидкого азота не достигаются предельные значения  $\Delta H_2^2$ , что может быть объяснено только движением  $\text{CH}_3$ -групп.

Имеются две области температур, различающиеся по характеру зависимости ширины линии и второго момента. В низкотемпературной области сужение линии ЯМР обусловлено мелкомасштабными движениями, которые в некоторых случаях ответственны также и за дипольно-групповую диэлектрическую релаксацию в полимере.\*

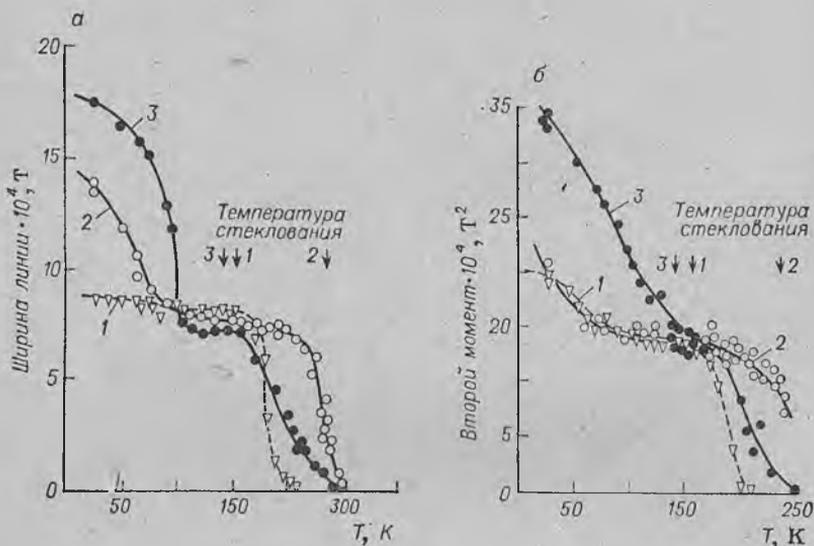


Рис. VIII.2. Температурная зависимость ширины линии протонного резонанса (а) и второго момента (б):

1 — натуральный каучук; 2 — атактический полипропилен; 3 — полиизобутилен.

Дальнейшее сужение линии ЯМР-поглощения при более высоких температурах объясняется переходом полимеров в высокоэластическое состояние. Для сравнения на рис. VIII.2, а приведены значения температуры структурного стеклования  $T_c$ . Хорошо видно, что  $T_c$  лежит ниже температуры  $T'$ , при которой происходит резкое сужение линии ЯМР. Это расхождение может быть объяснено тем, что эффективное сужение происходит, когда время корреляции  $\tau_k$  становится по порядку величины равным  $(\gamma \delta H_{1/2})^{-1}$ . Из данных рис. VIII.2, а следует, что это значение примерно равно  $10^{-5}$  с. Сравнение условий сужения линии ЯМР с проявлением структурного стеклования при охлаждении полимера со стандартной скоростью 3 град/мин показывает, что  $T_c$  нельзя

\* Зеленов Ю. В. Спектроскопия полимеров. Киев, «Наукова думка», 1968, с. 92—101.

отождествлять с  $T'$ , которая может быть сопоставлена с температурой стеклования полимеров в периодических полях. При этом времени корреляции  $\tau_k$  может соответствовать их время релаксации во внешнем поле. В ряде случаев обнаружено совпадение  $T'$  с температурой механического стеклования, измеренной ультразвуковым методом, или с температурой перехода, измеренной по максимуму диэлектрических потерь, при частоте  $10^5$  Гц.

Для политрифторхлорэтилена (имеющего резонирующее ядро  $^{19}\text{F}$ ) температурные зависимости  $\tau_k$  (рис. VIII.3) выше и ниже точки излома (343 К) описываются соотношением вида

$$\tau_k = \tau_0 \exp(\mathcal{E}_a/RT)$$

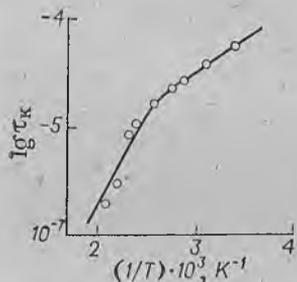


Рис. VIII.3. Температурная зависимость времени корреляции политрифторхлорэтилена.

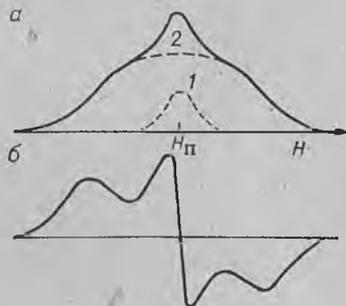


Рис. VIII.4. Схематическое изображение линии ЯМР в частично кристаллических полимерах:

*a* — интегральная кривая; *б* — дифференциальная кривая; 1 — сигнал от аморфных областей; 2 — сигнал от кристаллических областей.

где «энергия активации»  $\mathcal{E}_a$  составляет 6,7 кДж/моль при температурах ниже 344 К и 22 кДж/моль — выше ее (постоянная  $\tau_0$  равна  $2,0 \cdot 10^{-7}$  и  $3,0 \cdot 10^{-11}$  с). Отсюда следует, что в стеклообразном состоянии «кинетические единицы» релаксационных процессов малы по сравнению с сегментами, которые участвуют в молекулярном движении при  $T > T_g$ . При изучении механических и диэлектрических свойств некоторых других полимеров наблюдается аналогичная картина\*.

\* Соответствующий (рис. VIII.3) пример и следующие из этого рисунка неожиданные цифры для низкой энергии активации (7 кДж/моль) и высокого предэкспоненциального множителя ( $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-7}$  с) вынуждают делать предположение о малых размерах (по сравнению с сегментами) кинетических единиц.

Наличие «странных» результатов не говорит об ограничениях метода для отдельных систем. Как раз именно это может быть указанием на одновременное протекание нескольких релаксационных процессов или на широкое распределение времен корреляции; в настоящее время экспериментально (в рамках метода ЯМР) можно выяснить вопросы детально.

У многих частично кристаллических полимеров линия ЯМР-поглощения имеет сложное строение (рис. VIII.4). Такая форма линии объясняется тем, что в кристалле молекулярные движения развиты слабо и линия ЯМР широка. Спектр ЯМР (первая производная кривой поглощения) частично кристаллических полимеров состоит из двух компонент — узкой и широкой полос. При этом узкая полоса принадлежит протонам аморфной, а широкая полоса — протонам кристаллической части полимера.)

В отличие от метода рентгенографии изучения ЯМР полимеров позволяет получать сведения об их «динамической» степени кристалличности. В аморфной части этих полимеров при температурах выше  $T'$  молекулярное движение сужает линию поглощения, поэтому линия ЯМР как бы состоит из узкой и широкой частей.

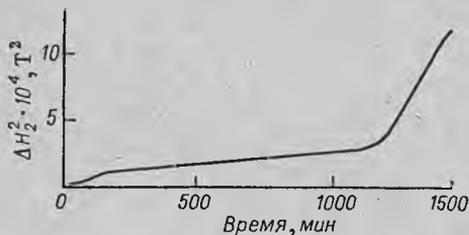


Рис. VIII.5. Изменение второго момента в эпоксидной смоле в процессе отверждения.

щей линии ЯМР, к площади, ограниченной всей линией, равно «степени кристалличности» полимера.

На ширину линии ЯМР влияет и стереорегулярность полимеров (что открывает возможность исследования этого важного их свойства методом ЯМР), и молекулярная масса  $M$ , но только в области малых значений  $M$ , так как в макромолекулах ширина линии определяется не движением цепей как целого, а движением сегментов. Всякие изменения в образце полимера, которые приводят к изменению подвижности макромолекул, могут быть зарегистрированы методом ЯМР. Например, по изменению второго момента можно изучать процесс отверждения эпоксидной смолы (рис. VIII.5). Увеличение  $\Delta \bar{H}_2^2$  на первом этапе отверждения (до 200 мин) объясняется сшиванием молекул, ограничивающим их подвижность как целого. На последнем этапе (после 1200 мин) резкое увеличение  $\Delta \bar{H}_2^2$  объясняется таким возрастанием числа сшивок, которое мешает вращению  $\text{СН}_3$ -групп.

При температурах значительно выше температуры стеклования или плавления полимеров измерение ширины линии затруднительно, поэтому целесообразно измерять времена ядерной магнитной релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Данные рис. VIII.6 свидетельствуют о наличии расхождений с результатами теории, основанной на предположении об экспоненциальном виде функции корреляции. При повышении температуры не обнаруживается тенденция к сближе-

Так как интеграл  $\int Q(H) dN$  согласно формуле (VIII.3) пропорционален полному числу резонирующих ядер, отношение площади, ограниченной широкой составляющей

нию  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , которое согласно теории должно наступать сразу после проявления минимума  $\tau_1$ .

Еще более существенно то, что при высоких температурах появляются два поперечных времени релаксации и одно продольное\*. Другой пример расхождения показан на рис. VIII.7: экспериментальные точки ложатся на прямую 1, в то время как формуле (VIII.6) соответствует кривая 2. Это свидетельствует о несправедливости предположения о наличии одного времени корреляции у полимеров, ввиду сложного характера их молекулярного движения.

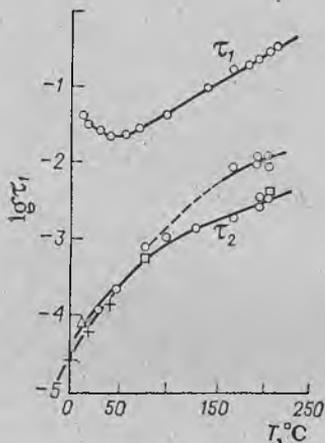


Рис. VIII.6. Зависимость времен ядерной магнитной релаксации в полиизобутилене от температуры (различные точки изображают разные методы определения).

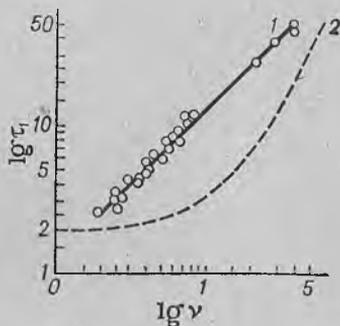


Рис. VIII.7. Частотная зависимость продольного времени релаксации в полиизобутилене:

1 — эксперимент; 2 — построение по уравнению (VIII.6).

Об этом же говорят и данные исследования динамических механических и диэлектрических свойств полимеров, показывающих присутствие широкого спектра времен механической и диэлектрической релаксации. Используя предположение о существовании широкого спектра времен корреляции, удастся объяснить эффекты, наблюдаемые методом ЯМР, а также получить хорошее соответствие между данными исследования механических и диэлектрических свойств полимеров и результатами измерения времен  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Еще одно применение импульсной техники связано с измерением коэффициентов самодиффузии в расплавах полимеров методом спинового эха. Знание коэффициента самодиффузии очень важно,

\* Приведенные примеры (торможение  $\text{CH}_3$ -групп и появление двух значений  $\tau_2$ ) относятся к той же категории, что обсужденные в примечании к стр. 273. В настоящее время возможны иные интерпретации этих эффектов (см., например [22], а также: Platé N. A., Shibaev V. P. J. Polymer Sci., Macromol. Rev. 1974, v. 8, p. 117).

так как из него можно оценить размеры молекул в расплаве, что практически является единственным способом. К сожалению, измерение коэффициента самодиффузии возможно только тогда, когда он не слишком мал, т. е. при не очень больших молекулярных массах.

Несмотря на сравнительно небольшой срок, прошедший со времени появления методов магнитного резонанса, они уже дали много важных результатов для науки о полимерах. Из приведенных в данной главе примеров применения магнитного резонанса для исследования структуры полимеров видно, что метод ЯМР может служить ценным дополнением к рентгенографическим и электронографическим методам идентификации их структуры.

### **§ 3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО И ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ [70—72]**

Явление магнитного резонансного поглощения можно наблюдать не только на ядрах, но и на электронах. Неспаренными электронами обладают, например, свободные радикалы и парамагнитные ионы, примеси донорного и акцепторного характера, электроны проводимости.

Условие резонанса (VIII. 2) в случае ЭПР обычно записывают в виде:  $\nu = g\beta H_0/2\pi$ , где  $\beta = 9,273 \cdot 10^{-24}$  Дж/Т — магнетон Бора;  $g$  — безразмерный множитель, называемый фактором спектроскопического расщепления ( $g$ -фактором). Значение  $g$ -фактора определяет характер резонирующей частицы. Например, для свободного электрона  $g = 2,0023$ .

За сигнал электронного резонанса в исследуемом веществе ответственны парамагнитные частицы. Это уже само по себе является ценной информацией, тем более, что экспериментальные методы позволяют обнаружить и измерять весьма малое количество парамагнитных частиц (до  $10^{-12}$ ). Исследование формы и структуры резонансной линии (особенно сверхтонкой структуры, вызванной взаимодействием магнитного момента неспаренного электрона с магнитными моментами ядер), а также измерение величины  $g$ -фактора позволяет детально изучать свойства и строение самих парамагнитных частиц.

В связи с тем, что магнитный момент электрона значительно больше магнитных моментов ядер, поглощение происходит при более высоких частотах, лежащих уже в диапазоне сверхвысоких частот (СВЧ). Например, при  $g = 2,0023$  (свободный электрон) для получения электронного поглощения в поле с напряженностью около 0,3 Т требуется переменное поле с частотой 9000 МГц (сантиметровый диапазон).

Наиболее важные области применения ЭПР в области полимеров — исследование кинетики свободно-радикальной полимериза-

ции и радикалов, образованных в полимере в результате механических или иных воздействий. В частности, исследование кинетики полимеризации методом ЭПР дало ряд важных результатов. Анализ спектра ЭПР тефлона (рис. VIII.8), облученного при температуре 77 К  $\gamma$ -лучами, показывает, что в веществе имеются радикалы

вида  $\dots -CF_2 - \overset{\overset{|}{\text{CF}}}{\text{C}} - CF_2 - \dots$  с примесью ( $\alpha$ -линия) перекисного радикала  $-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-$ . Если размора-

живание образца вести на воздухе, то радикалы первого типа исчезают. В опытах Смейтека и Френкеля [35] было показано «улавливание» свободных радикалов, приводящее к гелеобразованию при образовании в ходе полимеризации сетки водородных связей.

Важный результат (полученный с помощью ЭПР) — доказательство возникновения макрорадикалов при механической деструкции застеклованных органических и неорганических полимеров. Происхождение сигнала ЭПР у полимеров, содержащих сопряженные связи, и в ряде биополимеров связано с весьма интересными особенностями электронной структуры таких молекул.

Если атомное ядро имеет несферическую форму, то оно обладает электрическим квадрупольным моментом, величина которого показывает насколько велика несферичность. Теория свидетельствует о том, что квадрупольным моментом обладают ядра со спином  $I$ , равным или большим единицы. Квадрупольный момент взаимодействует с неоднородным электрическим полем\*, в результате чего возникают квантовые уровни, соответствующие различным ориентациям ядерного спина.

При наложении переменного поля резонансной частоты начинаются переходы между уровнями, что ведет к поглощению энергии переменного поля. Это явление и называется ядерным квадрупольным резонансом (ЯКР).

Для кристаллических веществ, содержащих квадрупольные ядра, можно наблюдать четкий сигнал ЯКР. Если в исследуемом образце квадрупольные ядра занимают химически или кристаллографически не эквивалентные положения, то спектр ЯКР будет состоять из двух или более сигналов. Так, в случае поливинилхлорида проявляются два сигнала от ядер хлора на частотах 37, 25 и 38,04 МГц.

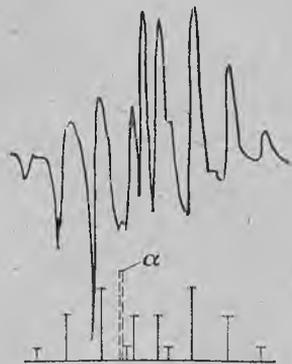


Рис. VIII.8. Спектр ЭПР тефлона, облученного  $\gamma$ -лучами при 77 К и нагретого до комнатной температуры без доступа воздуха.

\* Эта неоднородность обусловлена наличием поля электронов, окружающих ядро, и внутреннего электрического поля кристаллов. — *Прим. ред.*

Резонансная частота ЯКР пропорциональна градиенту электрического поля вблизи ядра. Применение ЯКР к полимерам ограничивается двумя обстоятельствами:

ядра  $^1\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$  и  $^{19}\text{F}$  не имеют квадрупольного момента; резонансные линии ЯКР сильно размыты, что связано с дефектностью полимерных кристаллов.

Однако методом ЯКР можно весьма просто измерять внутренние напряжения в полимерных диэлектриках. Внутренние напряжения в кристаллах, искажая кристаллическую решетку, меняют градиент внутреннего электрического поля. Следовательно, меняется и резонансная частота. Если измерить зависимость резонансной частоты в кристаллическом порошке, содержащем ядра, обладающие квадрупольным моментом, от давления, а затем ввести его в полимер, то окажется возможным измерять внутренние напряжения в полимерах. Этот метод был использован, например, для изучения процесса отверждения эпоксидной смолы. После отверждения ее при  $80^\circ\text{C}$  в течение 1,5 ч в смоле появляются внутренние давления, равные  $(160 \pm 30) \cdot 10^5$  Па, а после 6 ч давление доходит до  $(190 \pm 30) \cdot 10^5$  Па.

Ядерный квадрупольный резонанс имеет ограниченную применимость для полимеров, так как в них редко встречаются ядра, обладающие электрическим квадрупольным моментом. Однако введение в полимер кристаллических порошков, содержащих такие ядра, дает возможность оценивать внутренние напряжения.

Аналогичным образом удается расширить возможности метода ЭПР, вводя в исследуемую полимерную систему «спиновые метки» — обычно стабильные свободные радикалы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей главе были изложены лишь основные принципы методов ЯМР, ЭПР и ЯКР и приведены некоторые характерные примеры приложения их к исследованию структуры и релаксационных процессов в полимерах. Авторы вынуждены были ограничить себя почти конспективным изложением, потому что радиоспектроскопические методы, в отличие от рассмотренных в предыдущих главах, все еще претерпевают стадию бурного развития, и буквально каждый год выявляются новые области их применений и вообще новые экспериментальные подходы и принципы в рамках этих методов.

С позиций развиваемой в настоящей книге концепции «в наибольшей мере релаксационно-спектрометрическим» является метод ЯМР. Действительно, этим методом непосредственно регистрируются подвижности различных элементов структуры и он позволяет, используя левую часть рис. II. 2, исследовать влияние температуры на релаксационные и фазовые переходы. Стрелка действия при этом задается аппаратурными условиями.

За ограниченностью места мы также не будем перечислять многочисленные новые области применения ЯМР для решения

конкретных вопросов, трактуемых в рамках релаксационной спектроскопии (подробнее см. [69—72]). Все же уместно привести два примера, иллюстрирующие современные возможности ЯМР, в обычной (аппаратурной) реализации.

В гл. V мы отметили несколько парадоксальный способ регистрации «полимерных свойств» неорганических стекол, связанный с развитием высокоэластической деформации при измерениях вязкости их расплавов. Примерно такая же «игра» на границе стеклообразного и структурно-жидкого состояния возможна и при использовании ЯМР; разумеется, прибор должен быть снабжен для этого высокотемпературной приставкой. Однако, варьируя в достаточно широких пределах положение стрелки действия (т. е. частоту), можно, в принципе, и в стеклообразном состоянии обнаружить некоторые типично «полимерные» моды движения [25, 40].

Другой пример связан с регистрацией макрорелаксационных процессов в полимерных нематических жидких кристаллах. Мы уже несколько раз упоминали о жесткоцепном волокнообразующем полимере поли-*n*-бензамиде (ПБА). В соответствии с теорией Флори (см. гл. I и VI) этот полимер при молекулярных массах порядка  $10^5$  и концентрациях порядка 10% образует нематическую фазу. Однако фаза эта неупорядоченна в том смысле, что имеет как бы поликристаллическую структуру. Объем раствора распадается на малые домены, границы между которыми образованы дисинклинациями, играющими ту же роль, что дислокации в обычных кристаллах.

Как и большинство полимеров, ПБА диамагнитен, и поэтому при субкритических концентрациях магнитные поля напряженностью в  $8 \cdot 10^5$  А/м и выше не могут повлиять на их ориентацию. Другое дело — домены. Хотя они и малы, но каждый содержит  $10^6$ — $10^8$  одинаково ориентированных стержневидных частиц. Поэтому домены можно рассматривать уже как парамагнитные «сверхчастицы» с достаточно большим магнитным моментом для того, чтобы повернуться в магнитном поле ЯМР спектрометра. Подобный поворот каждого домена магнитным моментом в направлении поля приводит к тому, что исчезают границы между доменами, и весь раствор превращается в своего рода нематический монокристалл. Регистрируя спектры ЯМР в ходе этой структурной перестройки, удается проследить практически за всеми ее деталями.

Поворот поля (или, что то же, кюветы с таким жидким монокристаллом) на  $90^\circ$  при напряженностях порядка  $12,5 \cdot 10^5$  А/м за полчаса приводит к полной переориентации. При снятии поля эта сверхструктура сохраняется в течение суток и более, а следы макроориентации удается наблюдать еще через неделю; примерно таково время структурной релаксации жидкого монокристалла (т. е. время, в течение которого под влиянием теплового движения вновь развивается доменная структура).

Нематический монокристалл совершенно непрозрачен (во всяком случае, для видимого света) в направлении, перпендикуляр-

ном силовым линиям магнитного поля, и прозрачен в направлении, параллельном им. При получении из такого монокристалла пленки (путем испарения растворителя), она фибриллизуется точно вдоль силовых линий, что лишним раз подтверждает принцип эквивалентности, вкратце рассмотренный в конце гл. VI. За подробностями отсылаем читателей к работе [22] и содержащимся там ссылкам на оригинальные статьи.

2. Метод ЭПР может быть сделан вполне релаксационно-спектрометрическим при использовании принципа электронного парамагнитного зонда (ЭПЗ), или спиновой метки.

Этот принцип, берущий свое начало от чисто химических опытов по обнаружению уловленных радикалов, упомянутых в § 4, основан на ограничении подвижности крупных органических свободных радикалов при переходе системы из структурно-жидкого в стеклообразное состояние или при фазовом переходе (кристаллизации). Ограничение подвижности может проявиться двояко: либо в невозможности рекомбинации (так называемый гель-эффект — см. [18] — был лишь первым эффектом, где прямым образом удалось наблюдать иммобилизацию свободных радикалов), либо, поскольку обычно в качестве ЭПЗ выбираются неактивные, т. е. неспособные к рекомбинации или диспропорционированию радикалы, в сдвигах и изменениях формы линий ЭПР.

Особенно широкое распространение принцип ЭПР получил в последнее время при изучении процессов застудневания\* или при образовании химических сеток — например при отверждении уже упоминавшихся в этой главе эпоксидных смол.

Как мы видели, совершенно аналогичным образом могут вводиться «квадрупольные метки» для решения специальных релаксационных проблем методом ЯКР.

---

\* Plate N. A., Shibaev V. P. J. Polymer Sci., Macromol. Rev., 1974, v. 8, p. 117.

Подводя итоги, следует еще раз напомнить, что в этой книге рассмотрена лишь одна, довольно ограниченная область физики полимеров, связанная с их релаксационными свойствами. Однако именно релаксационные свойства определяют специфику полимеров как особой формы состояния вещества и как особых типов материалов, применяемых в технике; поэтому начинать сколь-нибудь углубленное знакомство с физикой полимеров уместно именно с их релаксационных свойств.

Несколько утрируя, можно сказать, что при количественном описании любых физических свойств полимеров нужно вводить релаксационные (термокинетические) «добавки» типа тех, которые были рассмотрены в первой и последующих главах. Соответственно, почти все методы исследования, относимые в физике твердого тела или молекулярной физике к категории статических, применительно к полимерам оказываются квазистатическими, ибо всегда осложнены медленными релаксационными процессами, связанными с релаксаторами, расположенными в далекой правой части релаксационного спектра. Лишь при очень глубоких охлаждениях правая часть релаксационного спектра «вымораживается», и полимеры тогда становятся практически неотличимыми от обычных твердых тел.

Понимание релаксационных свойств полимеров необходимо еще и потому, что «вмешательство» кинетики в любые фазовые переходы перестает проявляться в виде малых добавок и зачастую определяет получающуюся в результате перехода морфологию на всех уровнях структурной организации, а соответственно, и физические свойства системы.

Замедленность фазовых переходов в полимерах во времени и растянутость по шкале температур делает полимеры идеальными объектами для решения некоторых проблем физики, связанных с теорией фазовых переходов, на что обращается внимание, в частности в фундаментальной работе ДиМарцио (см. сноску на стр. 90).

Проблемы физики полимеров обширны и, разумеется, выходят далеко за рамки физической кинетики. Автор этих строк [15, с. 176—270] пытался очертить круг подобных проблем, стремясь затронуть в основном «неустоявшиеся» проблемы, с которыми связаны основные перспективы применений полимеров в будущем.

Соответственно, проблемам, близким к материаловедению, в этой работе сознательно было уделено относительно мало места.

Рассмотренная в настоящем курсе область физики полимеров имеет непосредственное отношение к материаловедению; тем не менее и здесь достаточно четко различимы вполне устоявшиеся и неустоявшиеся направления. Соответственно, возникает искус, по аналогии с монографией Браута [23], закончить книгу перечнем того, «что понято» и «что непонятно» — или перечнем устоявшихся и требующих, в основном, количественной разработки и неустоявшихся проблем, где нужна не только качественная разработка, но иногда и отчетливая формулировка самой проблемы.

*Устоявшиеся проблемы.* В достаточной мере устоявшимися можно считать все проблемы, связанные с релаксационными состояниями, и при решении которых в качестве экспериментальных методов используется релаксационная спектроскопия. Последняя позволяет зондировать структуру полимеров на всех уровнях молекулярной и надмолекулярной организации и конкурирует с так называемыми прямыми структурными методами в том плане, что наряду с собственно структурой дает информацию о подвижности и временах жизни всех элементов или уровней, определяющих структурную организацию полимеров.

Достаточно сложный формализм релаксационной спектроскопии, сопряженный с использованием подчас довольно громоздких соотношений, может быть сделан вполне наглядным (разумеется, за счет потери строгости) при использовании модели стрелки действия и принципа температурно-временной эквивалентности.

Именно при этом в полной мере выясняется физический смысл релаксационных состояний и релаксационных переходов, связанных с температурами стеклования и текучести. Хотя это может показаться с непривычки парадоксальным утверждением, но физический смысл состоит как раз в своего рода иллюзорности этих состояний и переходов, что и отличает их от фазовых состояний и термодинамических переходов (мы сознательно избегаем дополнения «фазовые» к словам «термодинамические переходы», см. ссылку на стр. 90).

Действительно, отклик некристаллической или даже частично кристаллической полимерной системы на механическое воздействие может быть практически любым — в зависимости от скорости или частоты воздействия. Известная парадоксальность, связанная с самим термином «механическое стеклование» (ср. гл. II), убедительно подтверждает этот тезис.

В последних двух главах было показано, что это же относится и к откликам полимерных систем на электрические или магнитные воздействия: здесь можно говорить о немеханических аналогах релаксационных (или «деформационных») состояний и соответствующих переходов. В тех случаях, когда в электромагнитных релаксационных процессах участвуют те же релаксаторы — элементы структуры, что и в механических, области соответствующих состояний и переходов оказываются близкими, хотя и не обяза-

тельно совпадающими. В гл. VII специально подчеркивалось, что это несовпадение служит дополнительным источником информации о структуре и типах подвижности.

Несколько особняком в группе устоявшихся проблем стоят вопросы, связанные с принципиальными различиями в поведении жестко- и гибкоцепных полимеров. Можно считать установленным существование критериального параметра гибкости цепей  $f$ , хотя о его точном численном значении можно спорить. В равной мере — и здесь наиболее отчетливо проявляется (для круга рассмотренных проблем — ср. Заключение к гл. VI) вмешательство кинетики в термодинамику — можно считать установленным, что параметр гибкости способен изменяться под действием механических или иных внешних полей, после чего поначалу гибкоцепная система начинает вести себя наподобие жесткоцепной, и наоборот. В этом состоит принцип эквивалентности термокинетики, сводящий кристаллизацию полимеров к теории Флори, играющей в данном случае роль леммы [22].

С чисто релаксационных позиций для жесткоцепных полимеров характерно исчезновение полосы  $\alpha$ -перехода на релаксационном спектре. На молекулярном уровне это означает переход от поворотнo-изомерного механизма гибкости к ограниченным крутильным колебаниям относительно связей главной цепи.

Разумеется, с устоявшимися проблемами связаны и в достаточной мере устоявшиеся технологические решения. В особенности сказанное относится к теории каучукоподобной эластичности (гл. III и IV) и основным реологическим закономерностям (гл. V и конец гл. VI); уместно, впрочем, напомнить, что практика использования каучуков и резин и методы переработки полимеров из расплавов или растворов существенно опередили теорию и подготовили почву для ее развития.)

*Неустоявшиеся проблемы.* К ним, прежде всего, относится вопрос: может ли быть развит строгий формализм термокинетики (релаксационной термодинамики), свободный от нестрого в термодинамике необратимых процессов критериального понятия «близко или далеко от равновесия»\*. Этот формализм должен привести к явным соотношениям для «термокинетических добавок» и прямому доказательству существования эквиэнергетических, но разных по структуре, конечных состояний, определяемых скоростью, т. е. кинетикой термодинамического (в специальных случаях — фазового) перехода.)

С этим же связана и проблема переменной гибкости цепей в более широком плане — в частности, при явлениях сегрегации [28]. Один из наиболее интересных экспериментальных фактов в данном случае — огромное значение «термодинамической движущей силы» (т. е. усредненных по объему локальных градиентов химических потенциалов). Эта сила способна преодолеть огромную

---

\* Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К. Высокомолекулярное соединение, 1971, т. А13, № 2, с. 493—505.

вязкость систем, образующих суперкристаллические фазы, когда нужно правильно разместить в пространстве гигантские элементы, образующие узлы сверхрешетки (их линейные размеры достигают сотен и тысяч ангстремов).

Другой факт — устойчивость двухкомпонентных суперкристаллов, образованных аморфными (ср. заключение к гл. VI) структурами высших порядков; как отмечалось ранее, такие суперкристаллы из блоксополимера полистирола и полибутадиена стабильны при 225 °С, а характерные для механической смеси тех же компонентов релаксационные процессы в них исчезают. Поэтому возникает вопрос о термодинамической и фазовой природе таких суперкристаллов вообще. Что касается возможностей применений суперкристаллов, то они «авансом» были обсуждены в работе [15, с. 176—270].

К проблеме суперкристаллов примыкает общая теория переходов, включая и саму полимеризацию как фазовый переход. Здесь возможно даже фазовое равновесие полимерной и мономерной фазы, регулируемое температурой или давлением\*.

Проблемы переменной гибкости, сегрегации, равновесий при высоких давлениях и соответствующих внезапных изменений релаксационных свойств неминуемо упираются в вопрос о переходе 2-го рода, обсужденный в гл. II и VI. Мы приводили аргументы в пользу того, что он может — «обходным путем» — быть достигнут в высокотемпературной области при высоких давлениях. Можно упомянуть и о работах Аржакова\*\*, в которых наблюдались необычные эффекты как при высоких давлениях, так и в области заведомо низких температур. Не исключено, что эти эффекты имеют термодинамическую, а не кинетическую природу; внешне же они проявляются как своего рода «статический эквивалент» вынужденной эластичности.

С низкими температурами связана уже и другая проблема — «энергетической» высокоэластичности; собственно, низкие температуры имеют отношение к делу лишь постольку, поскольку этот тип эластичности был впервые обнаружен в явной форме при низкой температуре.

И последняя проблема, о которой здесь уместно упомянуть — это проблема «вторичной» полимеризации уже запolyмеризованной цепи, или «материализация» линейной модели Изинга второго порядка. Наиболее изученный вариант такой «материализации» — это переход клубок — спираль в полипептидах, приводящий, разумеется, на всех уровнях к резкому изменению и релаксационных свойств. Однако, так же, как мы говорили о немеханических аналогах релаксационных состояний, можно говорить и о немеханических аналогах такой «вторичной материализации».

\* *Osugi J. Rev. Phys. Chem. Jap., 1970, v. 40, № 2, p. 122—134; Okamoto M. Ibid., 1975, v. 44, № 2, p. 77—88.*

\*\* *Аржаков С. А., и др. Высокомолекулярное соединение, 1971, т. Б13, с. 318—319; ДАН СССР, 1973, т. 211, с. 151—154; 1974, т. 214, с. 1069—1072.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. М., «Наука», 1965. 509 с.
2. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М., «Высшая школа», 1972. 320 с.
3. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М., «Химия», 1968. 536 с.
4. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М., «Высшая школа», 1971. 519 с.
5. Коршак В. В., Химия высокомолекулярных соединений. М., Изд-во АН СССР. 1950. 528 с.
6. Баргенов Г. М., Лаврентьев В. В. Трение и износ полимеров. Л., «Химия», 1972. 240 с.
7. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959. 466 с.
8. Волькенштейн М. В. Молекулы и жизнь. М., «Наука», 1965. 504 с.
9. Бириштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформация макромолекул. М., «Наука», 1964. 391 с.
10. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., «Наука», 1965. 719 с.
11. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М., «Наука», 1973. 350 с.
12. Ансельм А. И. Основы статистической физики и термодинамики. М., «Наука», 1973. 424 с.
13. Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М., «Наука», 1972. 400 с.
14. Трилор Л. Введение в науку о полимерах. М., «Мир», 1973. 238 с.
15. Френкель С. Я. В кн. Физика сегодня и завтра, Л., «Наука», 1973. 329 с.
16. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., «Наука», 1974. 560 с.
17. Баргенов Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М., «Химия», 1964. 387 с.
18. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.—Л., «Наука», 1975. 424 с.
19. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., «Химия», 1967. 231 с.
20. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. М., Физматгиз, 1958. 368 с.
21. Релаксационные явления в полимерах. Под ред. Г. М. Баргенова и Ю. В. Зеленева. Л., «Химия», 1972. 373 с.
22. Frenkel S. Pure a. Appl. Chem., 1974, v. 38, № 12, p. 117—149; J. Polymer sci., 1974, v. C 44, с. 49.
23. Браут Г. Фазовые переходы. М., «Мир», 1967. 288 с.
24. Энциклопедия полимеров. Т. 1, 2. М., «Советская Энциклопедия», 1972—1974.
25. Баргенов Г. М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М., «Стройиздат», 1974. 240 с.
26. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., «Мир», 1971. 440 с.
27. Коршак В. В. Прогресс полимерной химии. М., «Наука», 1965. 412 с.
28. Gallot V. Pure a. Appl. Chem. 1974, v. 38, № 1—2, p. 1—23.
29. Успехи химии и физики полимеров. Под ред. З. А. Роговина. М., «Химия», 1970. 448 с.
30. Flory P. J. Proc. Roy. Soc., 1956, v. 60, A 234, p. 73—93; J. Polymer Sci., 1961, v. 49, p. 105—116.
31. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л., «Химия», 1968. 551 с.
32. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. Л., «Химия», 1967. 336 с.
33. Гордон Дж. Почему мы не проваливаемся сквозь пол? М., «Мир», 1971. 272 с.
34. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев, «Наукова думка», 1972. 195 с.
35. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.—Л., «Наука», 1965. 267 с.

36. Физико-химическая механика дисперсных структур. Под ред. П. А. Ребиндера, М., «Наука», 1965. 400 с.
37. *Тобольский А.* Свойства и структура полимеров. М., «Химия», 1964. 322 с.
38. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М., ИЛ, 1963. 535 с.
39. *Кобеко П. П.* Аморфные вещества, Л., Изд-во АН СССР, 1952. 432 с.
40. *Баргнев Г. М.* Строение и механические свойства неорганических стекол, М., Стройиздат, 1966. 216 с.
41. Стеклообразное состояние. Под ред. Е. А. Порай-Кошица М.—Л., Изд-во АН СССР, 1960. 534 с.
42. Стеклообразное состояние. Под ред. Е. А. Порай-Кошица. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1965. 442 с.
43. *Фишер М.* Природа критического состояния, М., «Мир», 1968. 221 с.
44. *Льюис Г. Н., Рендалл М.* Химическая термодинамика. Пер. с англ. Под ред. П. А. Ребиндера, Л., ОНТИ—Химтеорет, 1936. 532 с.
45. *Френкель Я. И.* Статистическая физика. М.—Л. Изд-во АН СССР, 1948. 760 с.
46. *Моравец Г.* Макромолекулы в растворе. М., «Мир», 1967. 398 с.
47. *Мидзусима С.* Строение молекул и внутреннее вращение. М., ИЛ, 1958. 263 с.
48. *Трелоар Л.* Физика упругости каучука. М., ИЛ, 1953. 240 с.
49. *Лодж А.* Эластичные жидкости. Введение в реологию конечнодеформируемых полимеров. М., «Наука», 1969. 463 с.
50. *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакции. М., ИЛ, 1948. 584 с.
51. *Белкин И. М., Виноградов Г. В., Леонов А. И.* Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов. М., «Машиностроение», 1968. 272 с.
52. Успехи реологии полимеров. Под ред. Г. В. Виноградова. М., «Химия», 1970. 293 с.
53. *Мидлман С.* Течение полимеров. М., «Мир», 1971. 260 с.
54. Структура волокон. Под ред. Д. В. С. Херла. М., «Химия», 1969. 400 с.
55. *Перепечко И. И.* Акустические методы исследования полимеров. М., «Химия», 1973. 410 с.
56. *Лкнави Г. И.* Физика диэлектриков (область слабых полей). М.—Л., ГИТТЛ, 1949. 500 с.
57. *Машкович М. Д.* Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ, М., «Сов. радио», 1969. 240 с.
58. *Губкин А. Н.* Электреты. М., Изд-во АН СССР, 1961. 140 с.
59. *Сажин Б. И.* Электропроводность полимеров. Л., «Химия», 1965. 160 с.
60. Электрические свойства полимеров. Под ред. Б. И. Сажина. Л., «Химия», 1970. 376 с.
61. *Воробьев А. А., Заводовская Е. К.* Электрическая прочность твердых диэлектриков. М., ГИТТЛ, 1956. 312 с.
62. *Лкнави Г. И.* Физика диэлектриков (область сильных полей). М., Физматгиз, 1958. 907 с.
63. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. М., ИЛ, 1963. 551 с.
64. *Сликтер Ч.* Основы теории магнитного резонанса с примерами из физики твердого тела. М., «Мир», 1967. 324 с.
65. *Кольцов А. И., Ершов Б. А.* Ядерный магнитный резонанс в органической химии. Л., Изд-во ЛГУ, 1968. 128 с.
66. *Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л.* Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М., «Мир», 1968 (I т.), (1969 (II т.)).
67. *Филипсборн В.* Успехи химии, 1974, т. 13, № 3, с. 455—490.
68. *Байбл Р.* Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса. М., Атомиздат, 1969. 224 с.
69. *Любимов А. Н., Слоним И. Я.* Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М., «Химия», 1966. 339 с.
70. *Жидомиров Г. М.* и др. Интерпретация сложных спектров ЭПР. М., «Наука», 1975. 215 с.
71. *Пейк Дж.* Парамагнитный резонанс. М., «Мир», 1965. 280 с.
72. *Семин Г. К., Бабушкина Т. А., Якобсон Г. Г.* Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. Л., «Химия», 1972. 536 с.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора . . . . .	3
Предисловие авторов . . . . .	5
Введение . . . . .	9
<b>Глава I. Структура и физические состояния полимеров . . . . .</b>	<b>17</b>
§ 1. Краткие сведения о полимерах, основы классификации . . . . .	17
§ 2. Структура макромолекул . . . . .	25
§ 3. Структурная организация полимеров в конденсированном состоянии . . . . .	41
§ 4. Релаксационная спектроскопия . . . . .	50
§ 5. Физические (релаксационные) состояния полимеров . . . . .	68
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>71</b>
<b>Глава II. Стеклообразное состояние и стеклование полимеров . . . . .</b>	<b>74</b>
§ 1. Природа релаксационных переходов . . . . .	74
§ 2. Различные типы процессов стеклования . . . . .	80
§ 3. Структурное стеклование . . . . .	83
§ 4. Механическое стеклование . . . . .	95
§ 5. Побочные процессы стеклования . . . . .	99
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>100</b>
<b>Глава III. Термодинамика высокоэластического состояния . . . . .</b>	<b>105</b>
§ 1. Общие положения . . . . .	105
§ 2. Основные термодинамические уравнения . . . . .	107
§ 3. Свободная энергия и уравнение состояния резины . . . . .	110
§ 4. Работа против внешних сил при деформации резины и выбор обобщенных параметров . . . . .	113
§ 5. Термодинамический потенциал и природа высокой эластичности гибкоцепного сетчатого (микросетчатого) полимера . . . . .	115
§ 6. Эффект термоэластической инверсии . . . . .	118
§ 7. Инверсия теплового эффекта при деформации резины . . . . .	120
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>121</b>
<b>Глава IV. Статистическая физика полимеров . . . . .</b>	<b>123</b>
§ 1. Общие положения . . . . .	123
§ 2. Структура и физические свойства полимерных цепей . . . . .	125
§ 3. Конформационная статистика реальных макромолекул и поворотные изомеры . . . . .	132
§ 4. Функция распределения размеров линейной макромолекулы . . . . .	137
§ 5. Уравнение состояния линейной макромолекулы . . . . .	141
§ 6. Классическая теория высокой эластичности полимерных сеток . . . . .	146
§ 7. Теория высокой эластичности с учетом механического поля напряжений . . . . .	151
§ 8. Сравнение теорий высокой эластичности с экспериментом . . . . .	154
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>159</b>

Глава V. Вязкотекучее состояние и вязкость полимеров . . . . .	162
§ 1. Основные определения. Сущность вязкости полимеров как физического свойства . . . . .	162
§ 2. Основные закономерности течения полимерных систем . . . . .	168
§ 3. Особенности вязкого течения полимеров при сдвиге и растяжении . . . . .	175
З а к л ю ч е н и е . . . . .	181
Глава VI. Ориентированное состояние полимеров . . . . .	184
§ 1. Общие положения . . . . .	184
§ 2. Процессы ориентации в аморфных полимерах . . . . .	185
§ 3. Важнейшие свойства ориентированных аморфных полимеров . . . . .	193
§ 4. Закономерности ориентации гибкоцепных кристаллизующихся полимеров . . . . .	198
§ 5. Деформационно-прочностные свойства ориентированных кристаллических полимеров . . . . .	205
§ 6. Некоторые современные теоретические и технологические проблемы ориентации полимеров . . . . .	216
З а к л ю ч е н и е . . . . .	228
Глава VII. Некоторые электрические свойства полимеров . . . . .	231
§ 1. Поляризация диэлектриков. Диэлектрические потери и проницаемость полимеров . . . . .	231
§ 2. Связь строения полимеров с их диэлектрическими характеристиками . . . . .	243
§ 3. Термодеполяризация полимеров . . . . .	253
§ 4. Электропроводность и электрическая прочность полимеров . . . . .	261
З а к л ю ч е н и е . . . . .	264
Глава VIII. Исследование некоторых свойств полимеров в магнитных полях . . . . .	267
§ 1. Ядерный магнитный резонанс . . . . .	268
§ 2. Исследование структуры и некоторых физических свойств полимеров методом ядерного магнитного резонанса . . . . .	271
§ 3. Использование электронного парамагнитного и ядерного квадрупольного резонансов для изучения некоторых физических свойств полимеров . . . . .	276
З а к л ю ч е н и е . . . . .	278
Общее заключение . . . . .	281
Л и т е р а т у р а . . . . .	285

Георгий Михайлович Бартенев  
Юрий Владимирович Зеленев

КУРС ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ

